



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

POTENCIAL DE DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMBUSTÍVEL PRODUZIDO A
PARTIR DE BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE PAPEL MOEDA DESCARTADO

CARLOS EDUARDO DOS SANTOS

São Leopoldo, Setembro de 2014.

CARLOS EDUARDO DOS SANTOS

POTENCIAL DE DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMBUSTÍVEL PRODUZIDO A
PARTIR DE BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE PAPEL MOEDA DESCARTADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Luciana Paulo Gomes

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Janice da Silva

Banca examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Lisete Celina Lange - UFMG

Prof. Dr. Paulo Roberto Wander

São Leopoldo, Setembro de 2014.

S237p

Santos, Carlos Eduardo dos.

Potencial de desenvolvimento de biocombustível produzido a partir de bio-óleo da pirólise de papel moeda descartado / Carlos Eduardo dos Santos. – 2014.

89 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2014.

"Orientadora: Prof^a. Dra. Luciana Paulo Gomes ; co-orientadora: Prof^a. Dra. Janice da Silva."

1. Engenharia civil. 2. Papel moeda. 3. Resíduos sólidos urbanos. 4. Bio-óleo. 5. Pirólise. 6. Biomassa. 7. Biocombustível.
I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecário: Flávio Nunes – CRB 10/1298)

CARLOS EDUARDO DOS SANTOS

**POTENCIAL DE DESENVOLVIMENTO DE
BIOCOMBUSTÍVEL PRODUZIDO A PARTIR DE BIO-ÓLEO
DA PIRÓLISE DE PAPEL MOEDA DESCARTADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovada em 30 de setembro de 2014



Prof.^a Dr.^a Luciana Paulo Gomes
Orientadora – UNISINOS



Prof.^a Dr.^a Luciana Paulo Gomes
Coordenadora do PPGEC/UNISINOS



Prof.^a Dr.^a Janice da Silva
Coorientadora – UNISINOS

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Lisete Celina Lange – UFMG



Prof. Dr. Paulo Roberto Wander - UNISINOS

*Dedico ao Capitão Dercy Pereira
dos Santos e a Professora Gladis dos
Santos*

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul –FAPERGS pelo auxílio a presente pesquisa;

Ao Banco Central do Brasil, em especial à representação regional em Porto Alegre, pelas amostras e informações relevantes a esta pesquisa;

Às minhas orientadoras, Professora Luciana Paulo Gomes pelos ensinamentos, pela paciência incondicional e pela confiança e a Professora Janice da Silva, pela oportunidade, pelas palavras de apoio e pela confiança desde a graduação.

Aos membros da Banca, pelo aceite ao convite e pela disponibilidade para avaliar e contribuir para a melhoria deste trabalho.

As laboratoristas Ana, Cibele, Jéssica e em especial a Elis Smaniotto, pela ajuda, compreensão e coleguismo.

Também agradeço a todos aqueles que durante estes dois anos, estiveram presentes contribuindo direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

A Deus por permitir mais uma vitória, com muitas alegrias e ensinamentos nesta passagem.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	DELIMITAÇÕES DA PESQUISA	22
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL.....	24
2.1.1	<i>Objetivos específicos</i>	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E PAPEL MOEDA	26
3.2	PROCESSOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	27
3.2.1	<i>Rotas biológicas de conversão</i>	29
3.2.2	<i>Rotas Térmicas de Conversão</i>	31
3.2.2.1	Incineração/Combustão	32
3.2.2.2	Gaseificação	33
3.2.2.3	Liquefação	34
3.2.2.4	Pirólise (PI)	34
3.3	PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA (BMLI)	39
3.4	BIO-ÓLEO (BO).....	43
3.5	BIOCOMBUSTÍVEIS.....	44
3.6	EMULSÕES	46
3.7	SURFACTANTES	48
3.7.1	<i>Balço Hidrofílico–Lipofílico (BHL) ou Equilíbrio Hidrofílico–Lipofílico (EHL)</i>	48
3.7.2	<i>Tween 20, Monoesterato de Glicerina e Ésteres de Propilenoglicol</i>	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	AMOSTRA E PREPARO DA AMOSTRA	53
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL MOEDA	53
4.3	ENSAIOS PIROLÍTICOS	55
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES PIROLÍTICAS	56
4.5	MISTURAS BINÁRIAS: BIO-ÓLEO X DIESEL.....	58
4.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DAS MISTURAS BIO - ÓLEO - DIESEL.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL MOEDA: ANÁLISE IMEDIATA E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	63
5.2	FRAÇÕES PIROLÍTICAS: RENDIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO.....	66
5.2.1	<i>Fração Líquida – Bio-óleo (BO)</i>	67
5.2.2	<i>Fração Sólida- Bio-carvão (BC)</i>	69
5.3	MISTURAS BINÁRIAS	70
5.3.1	<i>Caracterização Físico-Química das Misturas Binárias</i>	73
6	CONCLUSÃO.....	78
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS	81
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos Resíduos Sólidos segundo as suas características físicas.....	26
Quadro 2: Características dos Resíduos Sólidos e sua gestão.	28
Quadro 3: Destino dos Resíduos em alguns países.....	31
Quadro 4: Variantes do Processo de Pirólise.	35
Quadro 5: Vantagens e Desvantagens – Processamento Térmico de Resíduo.	38
Quadro 6: Características de Decomposição dos Componentes dos Materiais Lignocelulósicos.	41
Quadro 7: Propriedades típicas - bio-óleo e combustível derivado de petróleo.	44
Quadro 8: Composição percentual de PM utilizado no processo termoquímico.....	53
Quadro 9: Análise Imediata	54
Quadro 10: Análises para caracterização da fração líquida (bio-óleo)	57
Quadro 11: Análises para caracterização das misturas binárias	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Rotas de conversão de Biomassa em Bioprodutos.	29
Figura 2: Produtos da conversão da biomassa através da tecnologia de pirólise	35
Figura 3: Estrutura da Celulose.	39
Figura 4: Constituintes da Hemicelulose.....	40
Figura 5: Constituintes da Lignina.	40
Figura 6: Mecanismo e distribuição dos produtos no processo de pirólise de biomassa lignocelulósica.	42
Figura 7: Participação de fontes renováveis e não renováveis na matriz energética.....	45
Figura 8: Fluxograma da metodologia da pesquisa.	52
Figura 9: Esquema do reator pirolítico a vácuo.....	56
Figura 10: Fluxograma: testes preliminares dos emulsificantes.....	58
Figura 11: Fluxograma: Avaliação das misturas através do IE.	60
Figura 12: Curva Termogravimétrica do resíduo papel moeda.	65
Figura 13: Índice de emulsificação (IE) com o tempo em diferentes condições de agitação e temperatura de 25°C.	70
Figura 14: Índice de emulsificação com o tempo em diferentes temperaturas e agitação constate de 2500 rpm.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporção dos constituintes das Misturas Binárias dos testes Preliminares.	58
Tabela 2: Proporção dos constituintes das Misturas Binárias.	59
Tabela 3: Análise imediata do papel moeda.	63
Tabela 4: Análise Imediata de biomassas distintas.	63
Tabela 5: Análise de FRX – Papel Moeda.	64
Tabela 6: Caracterização Físico-química do Bio-óleo.	67
Tabela 7: Análise de FRX do Bio-carvão.	69
Tabela 8: Caracterização Físico-química das Misturas Binárias.	74

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo

BACEN – Banco Central do Brasil

BC – Bio-carvão

BG – Biogás

BM – Biomassa

BMLI – Biomassa Lignocelulósica

BO – Bio-óleo

CE – Celulose

FRX – Fluorescência de Raio X

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

GNC – Gás Não Condensável

IE – Índice de Emulsificação

LI – Lignina

MCE – Hemicelulose

PI - Pirólise

PM – Papel Moeda

PRG - Propilenoglicol

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

TGA – Análise Termogravimétrica

RESUMO

SANTOS, Carlos Eduardo. **POTENCIAL DE DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMBUSTÍVEL PRODUZIDO A PARTIR DE BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE DE PAPEL MOEDA DESCARTADO.** São Leopoldo, 2014. Qualificação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2014.

A intensa geração de resíduos sólidos urbanos aliada a uma expansão acentuada do consumo energético, apresenta-se como um dos maiores desafios ambientais. Em relação aos resíduos sólidos, fatores como dificuldades de gerenciamento, natureza química dos resíduos e sua complexidade impulsionam a busca de tecnologias limpas e, conseqüentemente, soluções que atendam à sociedade. Este estudo aplicou a tecnologia de pirólise para conversão de papel moeda descartado com o objetivo de avaliar o potencial de desenvolvimento de biocombustível produzido a partir do bio-óleo gerado no processo pirolítico. O resíduo de papel moeda foi caracterizado por análise imediata, termogravimétrica (TGA) e fluorescência de raio X (FRX). Os ensaios pirolíticos foram conduzidos em reator a vácuo, na temperatura de 500° C e avaliados os rendimentos dos bio-produtos gerados. O bio-óleo foi caracterizado através dos parâmetros de pH, conteúdo de água, ponto de fulgor, condutividade elétrica, índice de acidez, número de cetano, poder calorífico e análise de metais por FRX. O surfactante propilenoglicol, demonstrou a uma temperatura de 25°C, um tempo de estabilização de 107s \pm 12, o Tween 20 cerca de 57s \pm 8 e o Monoesterato de glicerina 48s \pm 11. Misturas binárias de 1%, 2% e 3% (m/m) de bio-óleo pirolítico e diesel petroquímico foram preparadas em diferentes condições de agitação e temperatura, sendo a estabilidade das emulsões avaliada pelo índice de emulsificação (IE). A tecnologia adotada resultou em uma redução mássica de 81,5%, um rendimento de bio-óleo de 43% (m/m) e de bio-carvão 18,5% (m/m). A caracterização físico-química do bio-óleo indicou a ausência de metais oriundos da tinta de impressão do papel moeda. Foi constatado um melhoramento das características físico-químicas do bio-óleo, mediante a elaboração de misturas binárias (emulsões) com o óleo diesel, potencializando a sua utilização em diferentes tecnologias que promovam geração de energia, como motores a diesel, turbinas a gás e caldeiras. Finalmente, emulsões estáveis, com IE de 69% a 77% em 5 horas, foram verificadas nas condições de 2500 rpm e 3500 rpm, respectivamente.

Palavras-chave: Papel moeda; Resíduos Sólidos Urbanos; Bio-óleo; Pirólise; Biomassa; Biocombustível.

ABSTRACT

SANTOS, Carlos Eduardo. **POTENTIAL DEVELOPMENT OF BIOFUELS PRODUCED FROM BIO-OIL PYROLYSIS OF PAPER CURRENCY DISCARDED** São Leopoldo, 2014. Qualification (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

The intense generation of municipal solid waste combined with a marked expansion of energy consumption, is presented as one of the greatest environmental challenges. For solid waste, factors such as management difficulties, chemical nature of the waste and its complexity drive the search for clean technologies and hence solutions that meet the society. This study applied pyrolysis technology to convert paper money dropped in order to assess the development potential of biofuel produced from bio-oil generated in the pyrolytic process. The residue of paper currency was characterized by immediate analysis, thermogravimetric (TGA) and X-ray fluorescence (XRF). Pyrolytic reactor experiments were conducted in vacuum, at a temperature of 500 ° C and evaluated yields of bio-products generated. The bio-oil was characterized by parameters of pH, water content, flash point, electrical conductivity, acidity, number of cetane, heat and power metal analysis by FRX. The surfactant propylene glycol, showed a temperature of 25 ° C a stabilization time of 107s + 12, Tween 20 + 8 about 57s and 48s glycerin monostearate + 11. Binary mixtures of 1%, 2% and 3% (w / w) of pyrolytic bio-oil and petrochemical diesel fuel were prepared at different agitation conditions and temperature stability of the emulsions is assessed by emulsification index (SI). The technology adopted resulted in a weight reduction of 81.5%, a yield of bio-oil 43% (w/w) and bio-coal 18.5% (w/w). The physicochemical characterization of bio-oil indicated the absence of metals originating from ink print paper money. An improvement in physico-chemical characteristics of bio-oil was identified by preparing binary mixtures (emulsions) with diesel oil, enhancing its use in different technologies that promote energy generation such as diesel engines, gas turbines and boilers. Stable emulsions with IE of 69% to 77% in 5 hours, were observed in the conditions of 2500 rpm and 3500 rpm, respectively.

Key words: Paper Money, Municipal Solid Waste, Bio-oil, Pyrolysis, Biomass, Biofuel.

1 INTRODUÇÃO

A responsabilidade da qual a sociedade não pode se esquivar é a destinação, tratamento ou aproveitamento do que chamamos de lixo (resíduo sólido urbano). A intensa geração de resíduos sólidos urbanos (RSU), atualmente, é um dos grandes problemas ambientais assim como a gestão destes rejeitos. A constante produção destes resíduos por indivíduo, família ou domicílio, remetem a complexidade e especificidade dos mesmos. Logo, passa a ser uma questão de cidadania propor alternativas para que a sociedade trate de maneira menos impactante ao meio ambiente o que é considerado como rejeito.

O aquecimento econômico, os anseios tecnológicos, a produção de bens e alimentos para o consumo e a melhoria da qualidade de vida levam a uma expansão acentuada do consumo de energia, assim como uma acentuada produção de resíduos ou materiais orgânicos de origem vegetal ou animal, também chamado de biomassa (BM). Logo, isso leva ao esgotamento dos recursos energéticos e promove grande impacto ao meio ambiente.

O grande consumo energético associado a grande produção de RSU, impulsionam estudos tecnológicos para o aproveitamento destes resíduos na geração de energia, agregando valor a cadeias produtivas e reduzindo possíveis impactos ambientais negativos.

Segundo Guedes et al. (2010) os resíduos sólidos urbanos são fontes de biomassa, caracterizados na sua maioria como materiais celulósicos. A energia presente na biomassa pode ser transformada através de processos de conversão físicos, químicos e biológicos.

Dentre os tipos de RSU existem aqueles segregados na sua origem, classificados como públicos, como é o caso particular do papel moeda (PM) retirado de circulação. Conforme dados do Bacen (2013) são geradas 200 toneladas de resíduos (papel moeda inadequado a circulação) por mês em todo o Brasil. Só na unidade do Rio Grande do Sul a geração é de aproximadamente 30 t/mês.

Para solucionar esta elevada geração de resíduos, aparece como de interesse o processo de conversão pirolítica, onde a biomassa é decomposta termicamente, em ausência de oxigênio, gerando três produtos: uma fração líquida (alcatrão ou bio-óleo), uma fração gasosa (gás não condensável (GNC) ou biogás) e uma fração sólida (bio-carvão). Esta pesquisa optou por denominar as frações da seguinte maneira: líquida, como bio-óleo (BO); gasosa como biogás (BG) e a sólida como bio-carvão (BC). O processo de pirólise (PI) produz bio-óleo e pode ser usado para produção de inúmeras substâncias empregadas nas indústrias química,

alimentícia e farmacêutica, além da sua utilização para fins energéticos. Contudo, o bio-óleo apresenta várias características indesejáveis como, teor de oxigênio e água elevados, acidez elevada, instabilidade química e menor poder calorífico quando comparado com óleos combustíveis convencionais. Ainda assim, existem diferentes processos de melhoramento do bio-óleo, entre eles a mistura com o diesel formando emulsões (BRIDGWATER, 2012; HUBER et. al, 2006), o que foi o tema de estudo deste trabalho.

O presente estudo tem como justificativa, dentro do contexto mundial em relação ao desenvolvimento de pesquisas de outras fontes de energia e preservação do meio ambiente, a aplicação da tecnologia de pirólise e a potencial utilização de seus bioprodutos na área de biocombustíveis ou combustíveis de bases renováveis. Nesta pesquisa se estuda o bio-óleo visando aprimorá-lo, para que o mesmo seja potencialmente utilizado como biocombustível. A fração do bio-carvão também foi estudada, mas em termos de avaliação ambiental do processo de pirólise de papel moeda descartado.

Esta dissertação busca contribuir com a área de saneamento ambiental e apresenta uma tecnologia limpa (pirólise), para o tratamento de resíduos sólidos contaminados com metais pesados e também possibilidade de gerar um produto com valor agregado e destinação estratégica (bio-óleo) no setor energético.

Esta dissertação, esta dividida em cinco capítulos incluindo esta introdução.

No Capítulo 2 são apresentados os objetivos deste estudo. No Capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica de interesse, contendo o embasamento teórico a respeito do RSU, com ênfase ao descarte de papel moeda, apresenta os processos de conversão da biomassa, assim como o detalhamento do processo pirolítico da biomassa celulósica (papel moeda). Temas como o bio-óleo, biocombustíveis, emulsões e surfactantes também são revisados, incluindo conceituação, classificações e ensaios de laboratório no desenvolvimento de emulsões.

No Capítulo 4 são apresentados os materiais e os métodos aplicados neste estudo. No Capítulo 5 são apresentados os resultados da pesquisa. A caracterização do papel moeda, bio-óleo e do bio-carvão são discutidos. Ainda são apresentados e discutidos os resultados do preparo das emulsões e avaliado o seu potencial energético.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste trabalho e no Capítulo 7 as sugestões para trabalhos futuros.

1.1 DELIMITAÇÕES DA PESQUISA

O presente trabalho não avalia ou caracteriza a fração gasosa, intitulada como bio-gás, obtida através do processo de pirólise utilizando como resíduo o papel moeda descartado.

2 OBJETIVOS

Na seqüência passa-se a apresentar os objetivos desse trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de desenvolvimento de biocombustível produzido a partir de bio-óleo gerado na pirólise de material celulósico descartado – papel moeda, a partir das características físico químicas analisadas.

2.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar físico-quimicamente o bio-óleo resultante da pirólise de papel moeda descartado;
- Avaliar parâmetros no preparo de misturas binárias – bio-óleo pirolítico e diesel petroquímico;
- Avaliar o potencial energético do bio-óleo e das misturas binárias considerando padrões da legislação que rege a utilização de bio-combustíveis.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E PAPEL MOEDA

A intensa geração de RSU, atualmente, é um dos grandes problemas ambientais. A constante produção destes resíduos por indivíduo, família ou domicílio, remetem a complexidade e especificidade dos mesmos.

Referente à classificação dos RSU, esta é estabelecida pela NBR 10.004 (ABNT, 2004), onde a Lei Nacional de Resíduos Sólidos (12.305/2010), em seu artigo 3º, complementa esta classificação quanto à origem dos RSU, como residenciais, comerciais, públicos, domiciliares especiais (entulhos de obras, pilhas e baterias, lâmpadas fluorescentes, pneus) e de fontes especiais, tais como industriais, radioativos, de portos, aeroportos e terminais rodoviários, agrícolas, de saúde e domiciliares em cidades turísticas.

Os RSU são classificados conforme a NBR 10004 (ABNT, 2004). Esta classificação é relevante para a escolha da estratégia de gerenciamento mais viável. É possível verificar a classificação dos RSU no Quadro 1.

Quadro 1: Classificação dos Resíduos Sólidos segundo as suas características físicas.

Resíduos	Descrição
Classe I Perigosos	Características de toxicidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, radioatividade e patogenicidade que podem apresentar riscos à saúde pública ou efeitos adversos ao meio ambiente.
Classe II A Não Perigosos, Não Inertes	Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta Norma. Os resíduos classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
Classe II B Não Perigosos, Inertes	Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Fonte: ABNT (2004)

Dentre os tipos de resíduos sólidos urbanos existem aqueles segregados na sua origem, classificados como públicos, como é o caso particular do PM retirado de circulação.

Conforme dados do Bacen (2013) são geradas 200 toneladas de resíduos (papel moeda inadequado a circulação) por mês em todo o Brasil. Só na unidade do Rio Grande do Sul a geração é de aproximadamente 30 t/mês. Este resíduo é recolhido pelo Departamento Municipal de Limpeza Urbana (DMLU) da cidade de Porto Alegre e disposto em aterro sanitário, gerando um custo para a unidade do Banco Central do estado.

O Banco Central do Brasil (BACEN) é a instituição responsável pela emissão das cédulas, pelo lançamento das moedas nacionais e pela atividade de saneamento do meio circulante. As duas ações, emissão e saneamento, visam manter o dinheiro em circulação em boas condições de uso. De acordo com a instituição as cédulas classificadas conforme a Carta-circular 3.235, de 17.05.2006 e a Carta-circular 3.373, de 21.01.2009, devem ser retiradas de circulação por apresentarem as seguintes características: cédulas manchadas, sujas, desfiguradas, gastas ou fragmentadas; com marcas, rabiscos, símbolos, desenhos ou quaisquer caracteres a elas estranhos; com cortes ou rasgos em suas bordas ou interior; queimadas ou danificadas por ação de líquidos, agentes químicos ou explosivos, falsificadas etc (BACEN, 2013).

Neste contexto, o PM retirado de circulação pode ser classificado como RSU, segregado na sua origem pelas rotinas internas do Banco Central. Segundo NBR 10004 (ABNT, 2004) e Lei Nacional de Resíduos Sólidos (12.305/2010), este resíduo se caracteriza como Classe II A, não perigoso, não inerte, com metais pesados na sua constituição, devido à tinta de impressão das cédulas e possuindo propriedades de biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água de acordo com informações do Banco Central do Brasil oriundas de documento institucional - laudo analítico (BACEN, 2012).

3.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Há várias denominações, naturezas, origens diferenciadas e diversas composições que abrangem os resíduos sólidos. A gestão dos vários tipos de resíduos tem responsabilidades definidas em legislações específicas e implica sistemas diferenciados de coleta, tratamento e disposição final (JACOBI & BENSON, 2011).

O **Quadro 2** apresenta a diversidade de resíduos, as fontes geradoras, agentes responsáveis pela gestão e modalidades de tratamento e disposição final existente no Brasil. É importante salientar que a disposição em lixão a céu aberto consiste na pior forma de dispor

os resíduos com impactos negativos ao ambiente e à saúde pública. Neste particular é imperioso despertar o interesse do setor público na procura de tecnologias limpas e economicamente sustentáveis.

Quadro 2: Características dos Resíduos Sólidos e sua gestão.

Resíduos Sólidos	Fonte Geradora	Resíduos produzidos	Responsável	Tratamento e Disposição Final
Domiciliar	Residências, edifícios, empresas, escolas	Sobras de alimentos, produtos deteriorados, lixo de banheiro embalagens de papel, vidro, metal, plástico, isopor, longa vida, pilhas, eletrônicos baterias, fraldas e outros	Município	1. Aterro sanitário 2. Central de triagem de recicláveis 3. Central de compostagem 4. Lixão
Comercial – pequeno gerador	Comércios, bares, restaurantes, empresas	Embalagens de papel e plástico, sobras de alimentos e outros	Município que define quantidade	1. Aterro sanitário 2. Central de triagem da coleta seletiva 3. Lixão
Comercial – grande gerador	Comércios, bares, restaurantes, empresas	Embalagens de papel e plástico, sobras de alimentos e outros	Gerador	1. Aterro sanitário 2. Central de triagem de recicláveis 3. Lixão
Público	Varição e Poda	Poeira, folhas, papéis e outros	Município	1. Aterro sanitário 2. Central de compostagem 3. Lixão
Serviços de Saúde	Hospitais, clínicas, consultórios, laboratórios, outros	Grupo A – biológicos: sangue, tecidos, vísceras, resíduos de análises clínicas e outros Grupo B – químicos: Lâmpadas medicamentos vencidos e interditados, termômetros, objetos cortantes e outros Grupo C – radioativos Grupo D – comuns; não contaminados; papéis, plásticos, vidros, embalagens e outros	Município e Gerador	1. Incineração 2. Lixão 3. Aterro sanitário 4. Vala séptica 5. Micro-ondas 6. Autoclave 7. Central de triagem de recicláveis
Industrial	Industrial	Cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papel, madeira, fibras, escórias e outros	Gerador	1. Aterro industrial 2. Lixão
Portos, Aeroportos e Terminais	Portos, Aeroportos e Terminais	Resíduos sépticos, sobras de alimentos, material de higiene e asseio pessoal e outros	Gerador	1. Incineração 2. Aterro sanitário 3. Lixão
Agrícola	Agricultura	Embalagens de agrotóxicos, pneus e óleos usados, embalagens de medicamentos veterinários, plásticos e outros	Gerador	Central de embalagens vazias do Inpev ¹
Construção Civil	Obras e reformas residenciais e comerciais	Madeira, cimento, blocos, pregos, gesso, tinta, latas, cerâmicas, pedra, areia e outros	Gerador, Município, Gerador pequeno e grande	1. Ecoponto 2. Área de transbordo e triagem 3. Área de reciclagem 4. Aterro Específico 5. Lixões

¹Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias

Fonte: Jacobi & Besen (2011).

A destinação final dos RSU, ainda é uma problemática no Brasil, segundo Dias (2003) há meios de se atingir um manejo eficiente dos resíduos. A minimização (consumir responsabilmente), a reciclagem e um trabalho transdisciplinar de transformação da sociedade, para este autor, são passos importantes para atingir reduções na quantidade de resíduos gerados e na disposição final deste.

De uma forma geral, os processos envolvidos no tratamento e disposição final de RSU, também são baseados na origem e composição do resíduo. Devido à variabilidade de resíduos sólidos que podem ser considerados fontes de biomassa, existem diversos processos onde se converte a biomassa em produtos, eles podem ser classificados em dois tipos: os que envolvem rotas termoquímicas (combustão/incineração, gaseificação, pirólise e liquefação) e os que envolvem rotas biológicas de conversão. A Figura 1 apresenta duas rotas de conversão de biomassa lignocelulósica, classificação adotada por alguns autores (BRIDGWATER, 2012; JENKINS, 2007; MOHAN et al., 2006).

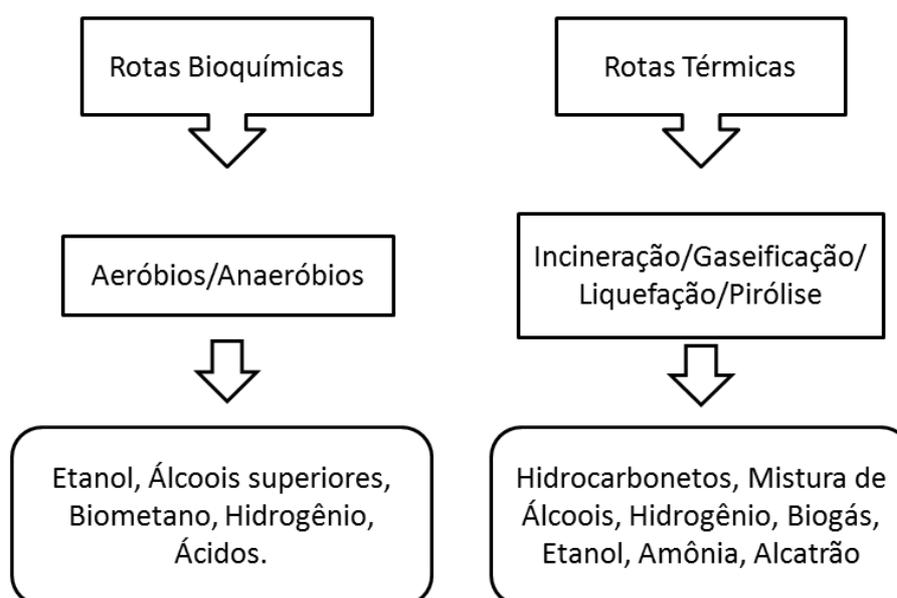


Figura 1: Rotas de conversão de Biomassa em Produtos.

Fonte: Jenkins (2007), Bridgwater (2012) e Mohan et al. (2006).

3.2.1 Rotas biológicas de conversão

De uma forma geral o processamento biológico, ou rota biológica fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos. Dependendo da natureza do receptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios (FREIRE et al., 2000).

Os processos aeróbios fundamentam-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. Dependendo da técnica utilizada, o processo proporciona o retorno de matéria orgânica, nutrientes ao meio ambiente (solo), com formação de um produto suficientemente estável para armazenamento e aplicação ao solo, sem efeitos ambientais indesejáveis. Também com a variação do processo aeróbio, é viável a produção de gás (metano) (FREIRE et al., 2000).

A compostagem é um processo aeróbio controlado, em que microrganismos, numa primeira fase, são responsáveis por transformações bioquímicas na massa de resíduos e humificação, numa segunda fase. As reações bioquímicas de degradação da matéria orgânica processam-se em uma determinada temperatura, também chamada de fase de maturação. É um processo eficaz na reciclagem de RSU e por seu produto final ser aplicável na agricultura, apresenta vantagens econômicas (GAJDOS, 1992; REBOLLIDO, 2008).

O aterro sanitário, segundo Pfeiffer (2002), é uma técnica simples e econômica de disposição final de resíduos, de uma maneira geral, consiste na impermeabilização do terreno, instalação de sistemas de drenagem para os líquidos e gases produzidos, recebimento dos resíduos devidamente cadastrados para o aterro em questão, disposição dos mesmos em camadas, compactação com espessura controlada e cobertura com uma camada de terra.

Segundo Silva et al. (2013) em um aterro sanitário, a biodegradação dos RSU ocorre por processos físicos, químicos e biológicos, produzindo chorume e gases. Ao longo do tempo a biodegradação dos resíduos orgânicos envolve diferentes processos, podendo ser dividida em fases (aeróbia, anaeróbia não metanogênica e anaeróbia metanogênica). Os gases gerados neste sistema de tratamento são compostos essencialmente de gás carbônico (CO_2) e metano (CH_4). Este sistema de tratamento é responsável por até 20% das emissões de metano geradas pelas atividades antrópicas.

Os processos ou rotas anaeróbias são processos bioquímicos que ocorrem na ausência de oxigênio molecular livre. Conforme Leite et al. (2009) diferentes espécies de microrganismos interagem para converter compostos orgânicos complexos em CO_2 , CH_4 , compostos inorgânicos como CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2S e traços de outros gases e ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Este processo é uma alternativa promissora para RSU, em virtude das altas taxas de produção de gás, entretanto não constitui uma prática muito difundida, devido à falta de configurações de sistemas de tratamento e, sobretudo, ao tempo necessário para bioestabilizar os resíduos sólidos, que é bastante longo, quando comparado com processos aeróbios (LEITE et al., 2009).

O processo anaeróbio ocorre principalmente, dentro de reatores anaeróbios, onde a massa de resíduo é diluída para obter o conteúdo de sólidos desejado e permanece no interior do reator por um determinado tempo de retenção. Pode ser utilizado para esta diluição água, lodo de esgoto, esgoto doméstico ou a recirculação do líquido efluente do próprio reator. Um trocador de calor é usualmente requerido para manter a temperatura desejada dentro do reator. O biogás obtido com a digestão anaeróbia que ocorre dentro do reator é purificado e armazenado. O resíduo do reator pode estar com elevado teor de umidade, logo, faz-se necessário um processo de secagem do mesmo e o efluente líquido utilizado para recirculação ou enviado para tratamento. O biosólido resultante deve ser curado aerobiamente para obter um composto de qualidade (REICHERT, 2005).

3.2.2 Rotas Térmicas de Conversão

O processamento térmico de resíduos, em diferentes países é a primeira alternativa de tratamento ou conversão destes, ficando a frente da disposição em aterros e reciclagem, alcançando índices elevados, como mostra o Quadro 3. No Japão, por exemplo, onde são escassas as áreas adequadas para construir aterros sanitários, há uma grande tendência de crescimento do número de unidades de tratamento térmico de resíduos, em específico RSU. Isto ocorre também em função do desenvolvimento de novas tecnologias para a recuperação de energia e para o tratamento dos gases de combustão, tornando as unidades econômica e ambientalmente mais viáveis (FEMA, 2010).

Quadro 3: Destino dos Resíduos em alguns países.

País	Aterros Sanitários (%)	Usinas de Triagem e Compostagem (%)	Incineradores (%)
Alemanha	72	3	25
Bélgica	62	9	29
Dinamarca	37	7	56
Espanha	76	16	8
França	50	20	30
Inglaterra	90	1	9
Itália	56	10	34
Japão	24	4	72
Suécia	35	10	55
Suíça	6	6	88

Fonte: Fema (2010).

3.2.2.1 Incineração/Combustão

O processo de combustão é definido como a decomposição térmica da biomassa, via oxidação (presença de quantidade estequiométrica de oxigênio ou em excesso, formando CO₂ e H₂O), em alta temperatura (usualmente 900°C ou superior), para redução do peso e do volume dos resíduos, com a conseqüente eliminação da matéria orgânica (equação 1 e equação 2). Consiste essencialmente na reação química entre o hidrogênio e o carbono presente na biomassa, com o oxigênio (CENBIO, 2004):



Observa-se que numa abordagem de saneamento ambiental, a literatura intitula o processo como incineração. Já numa abordagem para o segmento de matriz energética, o termo combustão é mais utilizado. Como o presente estudo integra as duas abordagens será adotada ao longo do texto a denominação combustão apenas como forma de padronização.

Conforme Almeida (2008) o processo de combustão é amplamente utilizado para a produção de calor (aquecimento), geração de vapor em caldeiras e movimentar turbinas (eletricidade). Segundo o mesmo autor, apesar deste processo apresentar baixa eficiência para a geração de eletricidade, o seu custo é competitivo quando são utilizados resíduos.

Bridgwater (2003) em suas pesquisas conclui que emissões de monóxido de carbono, devido à queima incompleta, de particulados e o manuseio de cinzas ainda são problemas técnicos a serem melhorados no processo de combustão e que este é geralmente utilizado em resíduos agrícolas, florestais e industriais.

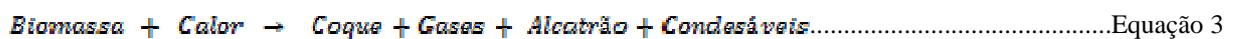
No Brasil, como exemplos de sucesso temos a queima do bagaço da cana-de-açúcar e da lixívia (licor negro), que é um resíduo da indústria de papel e celulose, e o carvão vegetal que é usado em usinas siderúrgicas como termo-redutor (ALMEIDA, 2008). Gabaf (1994) também relata que qualquer resíduo contendo uma fração orgânica perigosa, não importa se pequena, é um candidato a este processo, até mesmo águas contaminadas ou solos contaminados por vazamentos de produtos perigosos ou combustíveis.

3.2.2.2 Gaseificação

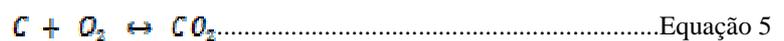
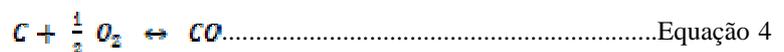
A gaseificação é um processo em que um líquido ou sólido a base de carbono, como biomassa, resíduos sólidos, carvão, bio-óleo ou gás-óleo, reage com o ar, oxigênio puro ou vapor, produzindo um gás que contém monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e nitrogênio. A gaseificação de biomassa compreende as seguintes etapas sequenciais: secagem para evaporação da umidade; pirólise para obtenção de gases, vapores do alcatrão e carvão; e gaseificação ou oxidação parcial do carvão, alcatrão e gases gerados na pirólise (ALMEIDA, 2008).

A gaseificação é realizada em presença de quantidade parcial de O_2 ou ar, (apenas na quantidade necessária à gaseificação). Este processo pode ser descrito por um conjunto de etapas e reações químicas (equações de 3 a 12), sendo que estas ocorrem em diferentes regiões do gaseificador ou simultaneamente em todo o volume do mesmo, dependendo do tipo de gaseificador. Estas condições de parâmetros determinarão o poder calorífico do gás resultante.

Etapa I – Pirólise:

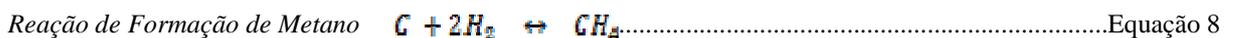
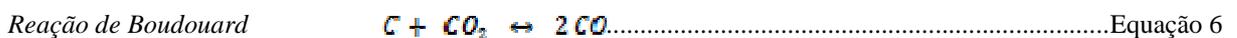


Etapa II – Oxidação do Carbono



Etapa III – Gaseificação:

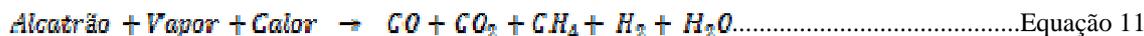
Reações Heterogêneas:



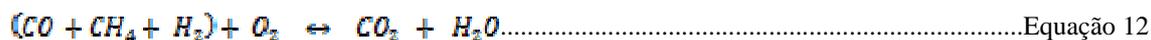
Reações Homogêneas:



Etapa IV – Craqueamento do Alcatrão:



Etapa V – Oxidação dos produtos da pirólise



As tecnologias de gaseificação de biomassa têm sido apresentadas com sucesso nas escalas piloto e industrial. Entretanto, seu custo ainda é elevado quando comparado com a energia produzida a partir dos combustíveis fósseis (BRIDGWATER, 2003).

3.2.2.3 Liquefação

A Liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo a altas pressões (50-200 atm) e moderadas temperaturas (250 – 450 °C). Nesse processo a carga é uma suspensão de biomassa em um solvente e a reação é conduzida sob atmosfera redutora de hidrogênio e ou monóxido de carbono na presença ou não de catalisadores (ALMEIDA, 2008). O solvente normalmente usado é água (liquefação hidrotérmica), mas são também empregados outros solventes orgânicos como álcoois, fenóis, óleo creosoto e etileno glicol.

O bio-óleo obtido através da liquefação possui um menor teor de oxigênio que o bio-óleo oriundo da pirólise, contudo, possui uma viscosidade maior. Um processo chamado de HTU (*Hydrothermal upgrading*) foi desenvolvido pela Shell, contudo, tem sido questionado se essa tecnologia pode ser rapidamente comercializada (ALMEIDA, 2008; HUBER et al., 2006).

3.2.2.4 Pirólise (PI)

Conforme Silva (2009) todos os materiais orgânicos decompõem-se quando submetidos ao aquecimento. À temperatura acima de 200°C, materiais lignocelulósicos (biomassa) degradam-se termicamente produzindo gases, líquidos e sólidos como produtos primários.

Segundo Bridgewater (2012), o processo de pirólise se traduz na decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio, onde ocorre a produção de três produtos. Uma fração líquida (BO), uma fração gasosa (BG) e uma fração sólida (BC). A Figura 2 apresenta os produtos convertidos da biomassa, através do processo de pirólise.

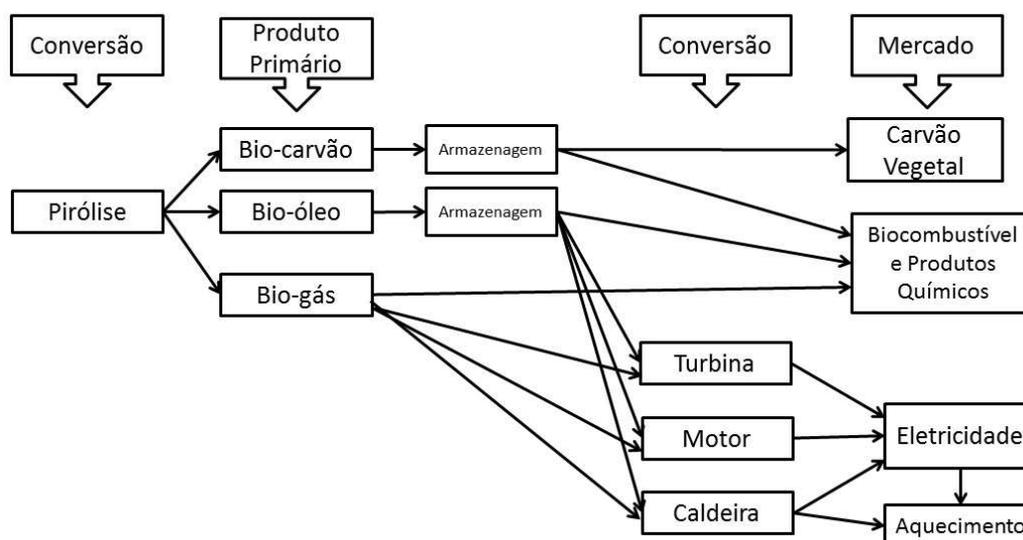


Figura 2: Produtos da conversão da biomassa através da tecnologia de pirólise

Fonte: Adaptado de Bridgewater (2011).

Há diferentes classificações do processo pirolítico, segundo Silva (2009) e Bridgewater (2012), dependendo dos parâmetros reacionais, tais como velocidade de aquecimento, temperatura final e tempo de residência, tamanho de partícula, teor de umidade, presença ou ausência de oxigênio, entre outros, estes produtos primários podem submeter-se a reações secundárias afetando quantitativamente e qualitativamente os produtos finais (Quadro 4).

Quadro 4: Variantes do Processo de Pirólise.

Variantes do processo	Tempo de Residência	Temperatura do processo (°C)	Produtos Obtidos
Carbonização	Horas/dias	400-450	carvão vegetal
Convencional	5 – 30 min	Até 600	bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5 – 5 s	500 - 550	bio-óleo
<i>Flash-líquido</i>	<1 s	<650	bio-óleo
<i>Flash-gás</i>	<1 s	>650	gás combustível
Vácuo	2 - 30 s	400	bio-óleo
Metano-pirólise	<10 s	>700	produtos químicos
Hidro-pirólise	<10 s	<500	bio-óleo e produtos químicos

FONTE: Silva (2009).

De acordo com Gómez (2013) e Silva (2009) os gases, líquidos e sólidos são gerados em proporções diferentes, dependendo dos parâmetros considerados como, por

exemplo, a temperatura final do processo, pressão de operação do reator, o tempo de residência das fases sólidas, líquidas e gasosas dentro do reator, o tempo de aquecimento e a taxa de aquecimento das partículas de biomassa, o ambiente gasoso e as propriedades iniciais da biomassa.

Desta maneira é possível observar a complexidade deste processo. Alguns autores, como Bridgewater (2012), Silva (2009), Demirbas (2004), apresentam estudos relacionados à pirólise de biomassa celulósica, entretanto mesmo se tratando da mesma biomassa, estes dados podem se tornar conflitantes, devido às condições em que esta biomassa se encontra e como o estudo foi conduzido. Conforme Demirbas (2004) alguns pesquisadores admitem a possibilidade de adotar um modelo simplificado de mecanismo de reações, caracterizado em três principais etapas:

Etapa 1: Biomassa \rightarrow água + fração (resíduo) não reagido

Etapa 2: (resíduo) não reagido \rightarrow (Voláteis + Gases) + (carvão) \rightarrow Fração

Etapa 3: (carvão) \rightarrow (Voláteis + Gases) + (carvão)

Na etapa inicial, há perda de umidade e alguns voláteis (etapa 1). A etapa secundária resulta no carvão primário (etapa 2). Consiste de uma fase rápida seguida de uma fase mais lenta, incluindo um rearranjo químico do carvão. Durante a terceira etapa, o carvão se decompõe em velocidade muito baixa e forma-se um resíduo sólido rico em carbono. Ocorre então a formação do carvão secundário (etapa 3), (SILVA, 2009).

Marcilla (2000) afirma que a temperatura se apresenta como a variável fundamental do processo. Silva (2009) corrobora com esta afirmação e comenta em suas pesquisas que foram realizados muitos experimentos com a finalidade de identificar a influência da temperatura final de pirólise, para uma determinada biomassa, sobre os rendimentos em bio-carvão, bio-óleo e biogás. Os resultados existentes mostram que o comportamento do bio-carvão, com o aumento da temperatura de pirólise, é de perder os voláteis, os quais irão enriquecer as fases líquida e gasosa.

Baixas temperaturas e baixas velocidades de aquecimento aumentam a produção de bio-carvão. Gases são predominantemente produzidos nas temperaturas acima de 600°C e por longos tempos de residência, que promovem a sua formação pelo craqueamento do

produto líquido (BRIDGWATER, 2003; SILVA, 2009). Também em relação aos gases gerados com o aumento da temperatura há, em geral, um enriquecimento do gás, pois se observa um aumento dos gases combustíveis (hidrogênio e hidrocarbonetos) e diminuição do teor de CO₂. É de se esperar um aumento no poder calorífico dos gases à medida que aumenta a temperatura (SILVA, 2009).

Os diversos dados da literatura afirmam que o tamanho da partícula da biomassa é extremamente importante mediante o tipo de reator pirolítico a ser utilizado. O tamanho da partícula da biomassa influencia diretamente na taxa de aquecimento e transferência de calor. Os reatores de pirólise rápida utilizam partículas menores, em torno de 2 mm (ALMEIDA, 2008). Logo, os reatores que suportam tamanhos maiores de partícula, como os reatores a vácuo, destacam-se neste sentido. Se a partícula não tiver o tamanho suportado pelo reator, poderá ocorrer perda na transferência de calor necessária para a degradação térmica, ocorrendo assim uma redução no rendimento dos produtos líquidos e conseqüentemente, aumentando o número de reações secundárias no processo. O aumento da partícula afeta diretamente no rendimento de bio-carvão, ou seja, o fluxo de calor e a velocidade de aquecimento são menores (DEMIRBAS, 2005; SILVA, 2009).

Bridgwater (2012) relata que para maximizar o rendimento de líquido para grande parte da biomassa, é necessário tempo de residência curto, tipicamente menos do que 2 segundos para minimizar as reações secundárias. Almeida (2008) reforça a afirmação de Bridgwater, relatando que temperaturas moderadas e baixo tempo de residência dos gases favorecem a produção de líquidos (bio-óleo) durante o processo de pirólise.

Para Dermibas (2005) e Silva (2009) há uma variação quando são comparados os rendimentos em carvão e líquidos em diferentes taxas de aquecimento. Estes autores também citam em suas pesquisas que é possível aumentar sensivelmente a recuperação de produtos líquidos aumentando-se a taxa de aquecimento, ou seja, maior velocidade de aquecimento.

Em relação à pressão dentro da câmara de reação do reator pirolítico, Silva (2009) afirma que processos conduzidos à pressão reduzida, removem rapidamente os voláteis da zona de reação, diminuindo a geração do produto gasoso, evitando reações secundárias com a formação de moléculas menores. Esta característica no processo demonstra mais uma grande vantagem na utilização de reatores a vácuo.

Considerando os parâmetros estudados, sem dúvida, a natureza química da biomassa exerce papel fundamental na geração dos produtos pirolíticos, logo, existem diferentes estudos que referenciam pirólise de biomassa, contudo no que diz respeito à utilização do processo pirolítico para conversão de RSU, há algumas pesquisas que já relatam este tratamento térmico utilizando resíduos como pneus, resíduos de plástico, papel, lodo de estação de tratamento de efluentes misturado com RSU. Diferentes autores demonstram que os resultados são promissores, ou seja, a pirólise destes RSU pode apresentar uma potencial fonte de produção de combustível líquido.

Para Guedes et al. (2010), as fontes de resíduos/biomassa incluem madeira e resíduos de madeira, colheitas agrícolas e seus resíduos, resíduo sólido municipal, resíduos animais, resíduo de processamento de alimento, plantas aquáticas e algas. Já, Shen e Zhang (2005) realizaram a pirólise de uma mistura de lodo de esgoto com restos de alimento, resíduo doméstico e resíduos de jardinagem. Islam e Beg (2004) utilizaram em seus estudos com RSU e pirólise, produtos de borracha, sucata de pneu, plástico e papel.

A presença de compostos moleculares do tipo celulose (CE), hemicelulose (MCE) e lignina (LI) definem o resíduo como lignocelulósico (GUEDES et al. 2010; SILVA 2009; DEMIRBAS 2000).

Dentro do contexto de tratamentos térmicos de resíduos sólidos, o Quadro 5 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos principais processos de tratamento térmico.

Quadro 5: Vantagens e Desvantagens – Processamento Térmico de Resíduo.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Combustão	<ul style="list-style-type: none"> - Resulta em uso direto da energia térmica para geração de vapor e/ou energia elétrica; - Alimentação contínua de resíduos; - Relativamente sem ruído e sem odores; - Requer pequena área para instalação; - Redução do volume de resíduos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Inviabilidade com resíduos de menor poder calorífico e com substâncias cloradas; - Umidade excessiva e resíduos de menor poder calorífico prejudicam a combustão; - Necessidade de utilização e equipamento auxiliar para manter a combustão; - Metais tóxicos podem ficar concentrados nas cinzas; - Altos custos de investimento e de operação e manutenção; - Limite de Emissões (dioxinas e Furanos).
Pirólise	<ul style="list-style-type: none"> - Redução de até 95% do volume do resíduo; - Decomposição de substâncias distintas (gás, líquido e sólido); - Curto tempo de aquecimento do resíduo; - Produção de um derivativo líquido 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado custo de investimento e operação; - Menor capacidade de operação; - Necessidade de redução granulométrica considerável do resíduo.

	que pode ser facilmente armazenado e transportado;	
Gaseificação	<ul style="list-style-type: none"> - As cinzas e o carbono residual permanecem no gaseificador, diminuindo assim a emissão de particulados; - Alta eficiência térmica, variando de 60% a 90%, dependendo do sistema implementado; - Associada a catalisadores, como alumínio e zinco, a gaseificação aumenta a produção de hidrogênio e de monóxido de carbono e diminui a produção de dióxido de carbono; - A demanda de energia pode ser controlada e, conseqüentemente, a taxa de gaseificação pode ser facilmente monitorada e, também, controlada. 	<ul style="list-style-type: none"> - A biomassa deverá ser limpa, sem a presença de terras ou outros elementos que possam comprometer o processo de gaseificação; - Há o potencial de fusão de cinzas, que poderá alterar o desempenho do gaseificador, quando se usa a biomassa com alto teor de cinzas; - Se não completamente queimado, o alcatrão, formado durante o processo de gaseificação, pode limitar suas aplicações.
Liquefação	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza biomassa com alto teor de umidade; 	<ul style="list-style-type: none"> - Necessidade da utilização de catalisadores; - Reatores muito complexos (robustos e caros);

FONTE: Henriques (2004); Demirbas (2000); Lora et al. (2008).

3.3 PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA (BMLI)

A celulose é o constituinte molecular que se apresenta em maior quantidade nos materiais lignocelulósicos (40-80%), além de hemicelulose (15-40%), lignina (10-30%), pequenas quantidades de extrativos (terpenos, alcalóides, compostos fenólicos, açúcares, óleos essenciais, etc) e minerais (Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg) (ALMEIDA, 2008).

Segundo Huber et al. (2006) a celulose é um polímero cristalino linear de alta massa molecular (106 ou mais) de β -D-1,4 glucopirranose, com algumas regiões amorfas, cuja fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$ – Figura 3. A unidade básica do polímero de celulose consiste de duas unidades de anidroglicose, chamada de celobiose. O grau de polimerização é de cerca de 10000 na madeira e 15000 no algodão.

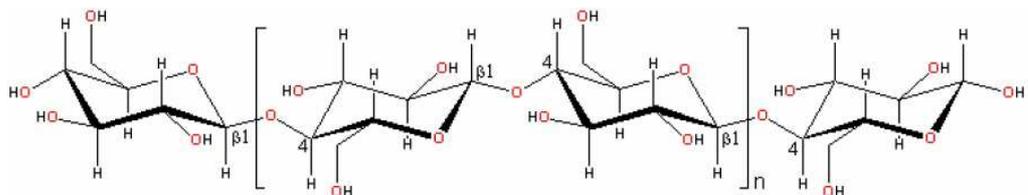


Figura 3: Estrutura da Celulose.

Fonte: Almeida, (2008).

A hemicelulose é um polímero amorfo composto de açúcares com 5 átomos de carbono, 7 xilose e arabinose, com 6 átomos de carbono a galactose, glicose e manose, e ácido glicurônico – Figura 4.

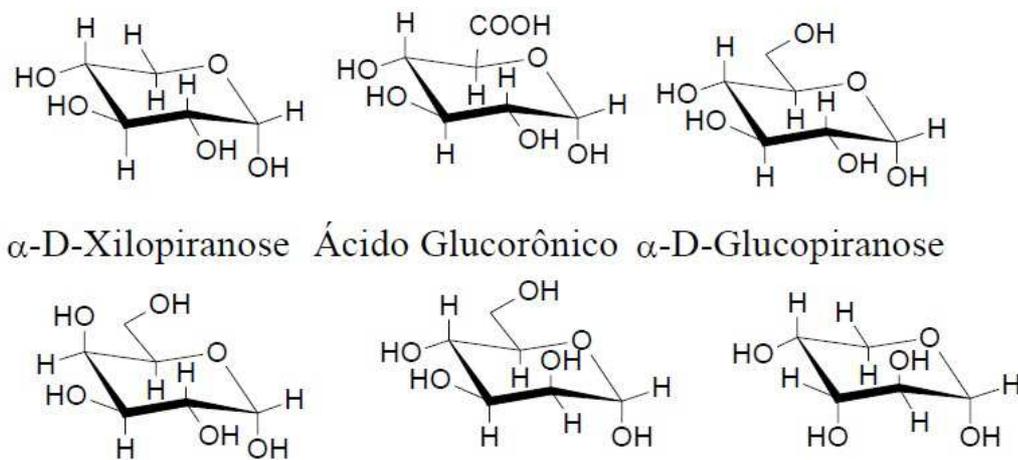


Figura 4: Constituintes da Hemicelulose.

Fonte: Almeida, (2008).

A lignina é uma substância amorfa, polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada constituída de uma variedade de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi. Não tem uma estrutura exata – Figura 5. A lignina funciona como um ligante para aglomeração da celulose e hemicelulose protegendo contra a destruição dos micróbios e microorganismos das fibras da celulose (MOHAN et al., 2006).

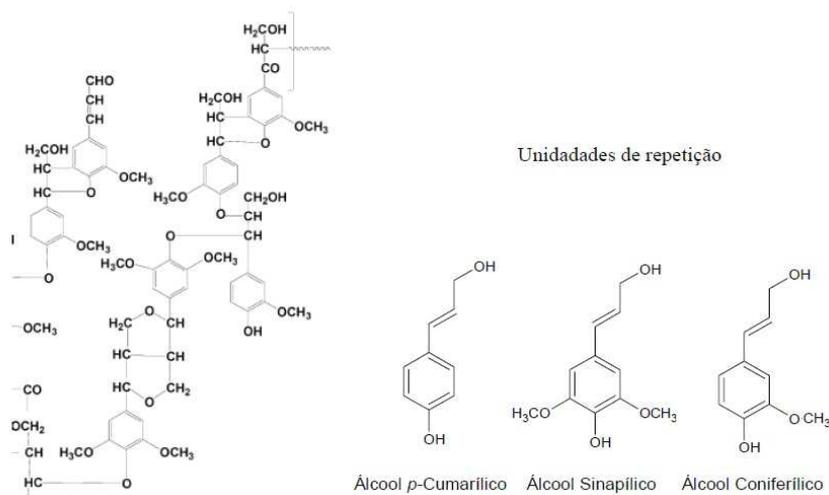


Figura 5: Constituintes da Lignina.

Fonte: Mohan et al. (2006).

Os materiais lignocelulósicos apresentam degradação muito complexa durante o processo de pirólise, gerando produtos de múltiplas reações paralelas, consecutivas e

competitivas, onde também os produtos de degradação secundária reagem entre si. Cada componente apresenta suas próprias características de decomposição, como podemos observar no Quadro 6.

Quadro 6: Características de Decomposição dos Componentes dos Materiais Lignocelulósicos.

Zonas	Faixas de Temperatura (°C)	Característica de Decomposição
Zona I	<100	Evolução, principalmente, de umidade
Zona II	100 – 250	Início da decomposição dos extrativos
Zona III	250 – 350	Predomínio da decomposição da hemicelulose; Despolimerização da Celulose
Zona IV	350 – 500	Decomposição, principalmente, da celulose e parte da lignina
Zona V	>500	Decomposição, fundamentalmente, da lignina

Fonte: Connor et al. (1994).

Conforme Silva (2009) sob atmosfera de nitrogênio a celulose produz cerca de 30% de carvão a 300°C. Esse rendimento, no entanto, decresce vigorosamente com o aumento da temperatura e a 600°C a degradação da celulose é quase completa deixando um resíduo em forma de carvão de somente 5%. Segundo Shafizadeh (1982) em temperaturas a partir de 300°C, a molécula de celulose é despolimerizada rapidamente, tornando-se unidades de glucose anidra, as quais reagirão posteriormente na formação da biomassa. Temperaturas maiores que 500°C promovem o surgimento de reações diversas com as unidades de glucose anidra, que geram uma mistura de produtos gasosos e voláteis de baixa massa molecular.

A hemicelulose é o componente menos estável. Na temperatura de 500°C o rendimento em carvão é de apenas 10%.

A lignina é o componente mais estável. Em razão de sua estrutura complexa, o mecanismo da degradação térmica da lignina é pouco conhecido. O produto mais abundante da sua degradação é o carvão, mostrando a estreita relação entre a lignina e o rendimento do produto sólido (SILVA, 2009).

A Figura 6 mostra o mecanismo e a formação dos produtos durante a pirólise de biomassa lignocelulósica e as frações típicas de cada um (MÉIER, 2006).

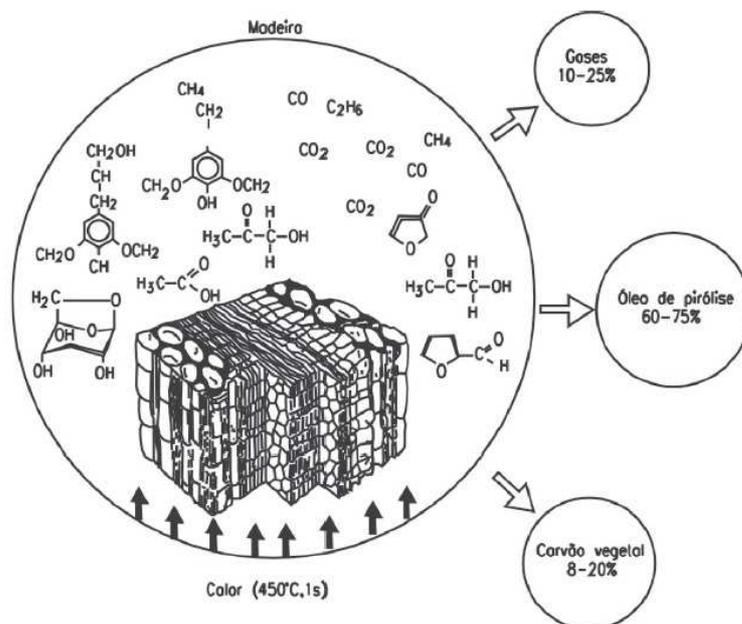


Figura 6: Mecanismo e distribuição dos produtos no processo de pirólise de biomassa lignocelulósica.

Fonte: Méier (2006).

Neste contexto pode-se afirmar que determinar modelos de mecanismos cinéticos do processo pirolítico de biomassa lignocelulósica é praticamente impossível. Entretanto, diversos estudos utilizando o método de análise termogravimétrica (TGA) foram realizados na estimativa de verificar comportamento da biomassa diante da pirólise, quando submetida à variação nos seus parâmetros, permitindo avaliar a potencialidade da biomassa como insumo (WIGGERS, 2003; MOHAM et al., 2006; ALMEIDA, 2008; SEYE et al. 2000; SILVA, 2009). Os dados da literatura são conflitantes, pois os resultados dependem das condições que a biomassa se encontra e, principalmente, como o experimento foi conduzido, o tipo de equipamento utilizado, entre outros fatores (SILVA, 2009).

Moham et al. (2006) utilizaram em seus estudos, taxas de aquecimento no processo pirolítico, que variaram de 280°C até 500°C, na degradação de material celulósico, madeira. Já, Bridgwater et al. (1999), mostrou em sua pesquisa com pirólise de biomassa celulósica, que o rendimento de fração líquida fica em torno de 60% a 65% em massa quando utilizado pressão reduzida, taxas de aquecimento elevadas com temperatura em torno de 500°C e com curto tempo de residência dos voláteis na câmara de reação, minimizando assim as reações secundárias. Diniz (2005) e Demirbas (2005) corroboram com Bridgwater, quando este autor relata que o maior rendimento de líquidos orgânicos ocorre à temperatura de 500°C com tempo de residência curto da biomassa dentro do reator. Este autor afirma que o rendimento da fração líquida pode ser afetado de duas maneiras: decomposição dos voláteis

com temperaturas acima de 500°C e reações de condensação em temperaturas abaixo de 400°C.

Logo observa-se a necessidade de fixação prévia das condições de operação com intuito de obter diferentes produtos. Deve-se adequar o processo, ou seja, impor condições de trabalho quando se deseja obter melhor rendimento deste ou daquele produto.

3.4 BIO-ÓLEO (BO)

A fração líquida obtida no processo de pirólise, o bio-óleo, é composta de uma mistura complexa, insolúvel em qualquer tipo de hidrocarboneto (BRIDGEWATER, 2012). Este composto também é conhecido como óleo de pirólise, bio-óleo bruto, alcatrão pirolítico, alcatrão pirolenhoso, licor pirolenhoso, líquido de madeira, óleo de madeira, condensado da fumaça, destilado da madeira, é um líquido de coloração marrom escura, quase negra, e odor característico de fumaça com composição elementar próxima a da biomassa (MOHAM et al. 2006).

O bio-óleo apresenta uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma elevada quantidade de água (15-30%), que é oriunda das condições do processo e do tipo de matéria prima utilizada. Esta quantidade reduz a viscosidade do bio-óleo e diminui a sua capacidade calorífica (CZERNIK & BRIDGEWATER, 2000).

Czernik e Bridgewater (2004), também afirmam que a massa específica do bio-óleo é muito elevada, cerca de 1,2 kg/l, em relação a da água. Chiaramonti et al. (2003), corroboram com a afirmação de Czernik e Bridgewater (2004), pois em seus estudos encontraram valores médios de massa específica de 1,2 g/cm a 20°C, para bio-óleos gerados com cascas de madeiras diversas. Outra característica do bio-óleo é seu elevado índice de acidez e baixo valor de pH (pH~2,5), pois segundo Demirbas (2007, p. 595-596) “o ácido acético é o principal produto da decomposição térmica, formado pela eliminação de grupo acetila originalmente ligado a unidades de xilose, de furfural pela desidratação da xilose, de ácido fórmico a partir de grupos carboxílicos do ácido urônico e de metanol a partir de grupos metoxilas também do ácido urônico [...]”.

De acordo com Guedes et al. (2010), o processo de pirólise produz bio-óleo com altos rendimentos onde o mesmo além de ser um combustível líquido renovável, pode ser usado para produção de inúmeras substâncias químicas. Já Bridgewater (2012), discute sobre a utilização do alcatrão (BO) na indústria química, alimentícia e farmacêutica, além da sua

utilização para fins energéticos (eletricidade, aquecimento em geral e conversão e/ou melhoramento do bio-óleo para uso como combustível).

Czernik e Bridgewater (2004) relatam em seus estudos que os principais problemas do uso de bio-óleo como combustível são a baixa volatilidade, formação de coque e corrosividade. Com base nestes relatos Guedes et al. (2010) sugerem utilizar o bio-óleo realizando misturas ou emulsões estáveis com combustíveis fósseis, gasolina ou óleo diesel, permitindo assim sua utilização em motores.

Moham et al. (2006) apresenta no Quadro 7 a comparação de propriedades típicas de um bio-óleo de pirólise de madeira em relação a um óleo combustível pesado, derivado de petróleo que é também chamado óleo combustível pesado ou óleo combustível residual. Segundo Petrobrás (2013) este óleo é a parte remanescente da destilação das frações do petróleo, designadas de modo geral como frações pesadas, obtidas em vários processos de refino utilizado basicamente em indústrias e termoelétricas.

Quadro 7: Propriedades típicas - bio-óleo e combustível derivado de petróleo.

Propriedade Física	Bio-óleo	Óleo Combustível Pesado
Umidade (% massa)	15 – 30	0,1
pH	2,5	-
Massa específica	1,2	0,94
Composição Elementar (% massa)		
C	54 – 58	85
H	5,5 – 7	11
O	35 – 40	1
N	0 – 0,2	0,3
Cinzas	0 – 0,2	0,1
Poder Calorífico Superior MJ/kg	16 – 19	40
Viscosidade 50°C. Cp	40 -100	180
Sólidos (% massa)	0,2 – 1	1
Resíduos de Destilação (% massa)	>50	1

Fonte: Moham et al. (2006).

3.5 BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com Chaves e Gomes (2013) a redução da descoberta de novas reservas petrolíferas e o ritmo mais elevado de consumo do petróleo, promoverão em um

futuro próximo o consumo da metade de todo o óleo do planeta. Os autores relatam também que, apesar dos avanços tecnológicos, as novas jazidas encontradas são de petróleo com custo mais elevado de produção, que exigem um grande volume de recursos na prospecção, como para a produção em águas profundas e ultraprofundas e para óleos pesados ou extrapesados.

Contudo, o desenvolvimento de pesquisas de outras fontes de energia é fundamental e nesse contexto a estratégia brasileira foi buscar experiências na área de biocombustíveis ou combustíveis de fontes renováveis.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), os biocombustíveis podem ser definidos como “...derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia” (ANP, 2010). Dentre os biocombustíveis líquidos, no Brasil, o etanol (proveniente da cana-de-açúcar) e o biodiesel (produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais) se destacam.

A matriz energética brasileira ocupa posição em destaque quanto à participação de fontes renováveis (hidroeletricidade, biomassa, etc), e pode ser considerada uma das mais limpas do mundo. Conforme Chaves e Gomes (2013) de toda a energia consumida no Brasil, 44,4% provém de fontes renováveis, ao passo que a participação dessas fontes na matriz energética mundial é aproximadamente de 13% - Figura 7.

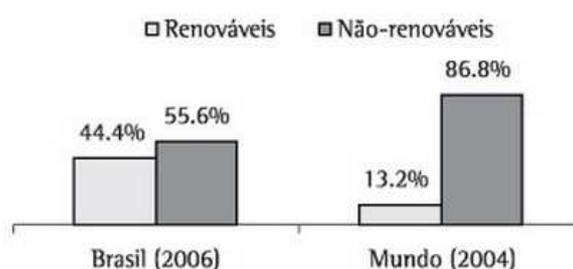


Figura 7: Participação de fontes renováveis e não renováveis na matriz energética.

Fonte: Chaves & Gomes (2013)

Conforme Almeida (2008) os biocombustíveis são classificados em:

Primeira geração – etanol e biodiesel. O etanol é obtido através da fermentação do caldo da cana-de-açúcar. O biodiesel é obtido através da transesterificação de óleos vegetais e/ou animais, sendo utilizado no Brasil em misturas com o diesel na proporção de 2% vol.(B-2), com meta para 7 a 10% vol. em 2014.

Segunda geração - são obtidos utilizando como matéria-prima biomassa celulósica, como os resíduos agroindustriais e capins e não competem com a produção de alimentos.

De acordo com SEBRAE (2009) o biocombustível reduz de forma drástica a emissão de gases poluentes, apresentando benefícios imediatos, principalmente nos grandes centros urbanos.

Os combustíveis fósseis, derivados de petróleo, em relação aos biocombustíveis são moléculas orgânicas, cujo primeiro elo da cadeia é a fotossíntese. Do ponto de vista das emissões, a diferença entre eles, segundo Gazzoni (2012) é que os combustíveis derivados de petróleo utilizam para a combustão o carbono das moléculas que estava estocado há centenas de milhões de anos nas jazidas petrolíferas, emitindo dióxido de carbono para a atmosfera em um ciclo de carbono semiaberto (parte do carbono lançado à atmosfera pelos combustíveis fósseis é reabsorvida na fotossíntese, em virtude do aumento constante da área plantada e do rendimento das culturas, que exigem mais carbono que aquele que haveria na atmosfera, em um ciclo exclusivamente fechado. Desta forma, a própria produção de biocombustíveis, a partir de matérias primas vegetais, é uma forma de reduzir o impacto da emissão de CO₂ na atmosfera, pelos combustíveis fósseis, posto que nem todo o carbono absorvido é emitido, sendo parte dele sequestrado e imobilizado como matéria orgânica no solo), alterando a composição química da atmosfera.

Gazzoni (2012) também explica que no caso dos biocombustíveis, o ciclo de carbono é fechado, ou seja, todo o carbono emitido para atmosfera durante a combustão é reabsorvido no ciclo seguinte, para produção da mesma quantidade de biocombustível.

Com a pirólise de resíduos celulósicos é possível utilizar a fração líquida (bio-óleo) gerada no processo, em estudos relacionados à produção de diferentes misturas (emulsões), entre bio-óleo obtido e óleo diesel, possibilitando inovações no setor da produção de biocombustíveis de segunda geração.

3.6 EMULSÕES

Conforme Chiaramonti et al. (2003) as emulsões são onipresentes na vida cotidiana e o estudo destes sistemas tem sido frequentemente realizado de formas empíricas. As dispersões de dois ou mais fluidos não miscíveis são produzidos para muitas aplicações. Segundo os

autores, os exemplos são abundantes e estão presentes em produtos naturais (como leite) e produtos industriais. Sistemas obtidos a partir de homogeneização de dois ou mais líquidos não miscíveis são denominados emulsões, miniemulsões ou microemulsões, dependendo do tamanho das partículas dispersas na fase contínua (MITCHELL e NINHAM, 1981). Estes sistemas são produzidos utilizando um ou vários aditivos (surfactantes e/ou co-agentes tensoativos), que são capazes de diminuir a energia de superfície da interface ou tensão superficial.

Já para Sperl e Bertran (2009) uma emulsão é definida como um sistema de dois líquidos imiscíveis onde estes são submetidos a uma fonte de energia, normalmente a agitação mecânica. As emulsões podem ser de dois tipos: óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). Quando a fase dispersante é hidrófila e a fase dispersa (na forma de gotículas) é composta por óleo, gordura ou outro líquido orgânico tem-se uma emulsão O/A. Na segunda forma (A/O), a fase dispersante é lipofílica e a fase dispersa é água.

Considerando o desenvolvimento de emulsões de água em óleo, estudos demonstram a importância de alguns parâmetros na busca da estabilidade destas misturas. Parâmetros tais como: agitação, uso de surfactantes, co-surfactantes e temperatura tem sido estudados por diversos autores (CHEN & TAO, 2005; PEREZ et al. 2010; BRIDGWATER, 2011; YANG et al. 2014).

Chen e Tao (2005), demonstraram em seus estudos os efeitos de algumas variáveis sobre a estabilidade de uma emulsão tipo água em óleo utilizando diferentes intensidades de agitação e faixas de temperatura, juntamente com a atuação de agentes surfactantes. Foi observada estabilização satisfatória nas condições de velocidade de agitação de até 2500 rpm, em um intervalo de 10 min a 15 min.

Na mesma linha de atuação, Yang et al. (2014) utilizaram diferentes proporções de bio-óleo, oriundo da pirólise de resíduos de grãos de café, adicionadas ao biodiesel, com aplicação de um único surfactante em diferentes concentrações e também com a ação de um co-surfactante. Estes autores utilizaram um surfactante não iônico, junto do coadjuvante n-alcalol, onde as misturas foram agitadas a 1000 rpm por 15 min. Sequencialmente, os sistemas foram colocados em provetas, sendo os níveis das interfaces registrados com o tempo (Índice de Emulsificação).

Perez et al. (2010) relatam em suas pesquisas a utilização de solvente, como agentes surfactantes, atuando na melhora da solubilização dos bio-óleos de biomassa celulósica (restos de eucalipto e pinho) produzidos através do processo pirolítico, junto ao bio-diesel.

Considerando os diferentes bio-óleos existentes, resultantes de biomassas distintas e condições pirolíticas diversas, observa-se que procedimentos metodológicos devem ser estudados a fim de se obter uma maior estabilização da emulsão de bio-óleo pirolítico de material celulósico e óleo diesel. É perceptível a influência de diferentes fatores para a estabilidade da emulsão, como velocidade de agitação, tempo de agitação, tipo de surfactante empregado, associação com co-surfactantes (CHEN e TAO, 2005; PEREZ et al. 2010; BRIDGWATER, 2011; YANG et al. 2014).

3.7 SURFACTANTES

Minatti (2005) define surfactantes, tensoativos ou emulsificantes como compostos, constituídos por moléculas anfifílicas, com uma parte polar (“cabeça”), que tem afinidade pela água, e outra apolar (“cauda”), que tem afinidade pelo óleo, com propriedade de atividade superficial, resultado da adsorção destes compostos na superfície de líquidos ou na interface entre dois líquidos imiscíveis. Em meio aquoso, acima de uma determinada concentração, os surfactantes formam micelas e outros agregados, nos quais a porção lipofílica das moléculas ou íons fica orientada para o interior da micela enquanto apenas os grupos polares ficam na parte externa da micela em contato com a água. Forças eletrostáticas concentram compostos hidrofílicos junto à superfície de micelas enquanto compostos lipofílicos podem ser solubilizados em seu interior. Jensen (2007) coloca que é fundamental conhecer a classificação do surfactante e que a característica do seu grupo de cabeça classifica o surfactante em aniônico, catiônico, zwitteriônico e não-iônico.

Os surfactantes podem promover a solubilização e a emulsificação de materiais insolúveis e eles podem reduzir a tensão superficial da solução para facilitar o processamento.

3.7.1 Balanço Hidrofílico–Lipofílico (BHL) ou Equilíbrio Hidrofílico–Lipofílico (EHL)

Conforme Davis (1994) cada surfactante tem um determinado número no BHL, que varia de 0 a 20, de acordo com sua estrutura química. Uma molécula, com alto número de BHL, apresenta um maior número de grupos hidrofílicos em relação ao número de grupos

lipofílicos e vice-versa. O número de BHL do surfactante pode ser calculado sabendo-se o número e o tipo dos grupos lipofílicos e hidrofílicos contidos na molécula, de acordo com a equação 13:

$$BHL = 7 + \Sigma(n^{\circ} \text{ dos compostos hidrofílicos}) - \Sigma(n^{\circ} \text{ compostos lipofílicos}) \dots \text{equação 13}$$

O número de BHL dos surfactantes fornece uma indicação útil da solubilidade em qualquer fase óleo e/ou água e também pode ser usado para predizer o tipo de emulsão que poderia ser formada. Exemplos:

- BHL entre 3-6: surfactante predominantemente hidrofóbico dissolve preferivelmente em óleo, estabiliza emulsões de água em óleo e forma micelas reversas, na faixa de BHL entre 3-5, os surfactantes formam emulsões de água-óleo com máxima estabilidade;

- BHL entre 8-18: surfactante predominantemente hidrofílico dissolve preferivelmente em água, estabiliza emulsões de óleo em água e forma micelas em água, na faixa de BHL entre 10-12 os surfactantes formam emulsões de óleo-água com máxima estabilidade;

- BHL entre 6-8: o surfactante não apresenta preferência particular pela água ou pelo óleo, formando emulsões instáveis que podem coalescer por causa da baixa tensão superficial;

- BHL < 3 e BHL > 18: os surfactantes não são particularmente ativos na superfície e tendem a se acumular preferencialmente na fase óleo ou na fase aquosa, melhor que na interface óleo-água (DAVIS, 1994).

3.7.2 Tween 20, Monoesterato de Glicerina e Ésteres de Propilenoglicol

Os tweens são conhecidos como polissorbatos e são derivados dos monooleatos, nos quais foram inseridas uma ou várias cadeias polietilênicas. O tween 20 é o monoleato de sorbitano e é um líquido oleoso de cor amarela citrina, solúvel em água e nos óleos minerais e vegetais. É um ótimo surfactante para emulsões O/A. Apresenta um valor de EHL/BHL igual a 15 (PRISTA, ALVES e MORGADO, 1979).

O Monoesterato de Glicerina é um surfactante não-iônico obtido através da reação de esterificação do ácido esteárico com glicerina, com controle de monoéster. É o mais simples dos compostos não iônicos utilizados como surfactantes auxiliares e o mais largamente empregado tanto em emulsões do tipo O/A (óleo em água) como A/O (água em óleo), para

uso interno ou externo. Apresenta EHL/BHL entre 3 e 4 (BATISTUZZO, ITAYA e ETO, 2002).

Os Ésteres de Propilenoglicol apresentam EHL/BHL entre 2 e 3, sendo utilizados amplamente como surfactante de característica não-iônica, obtido através da reação do propilenoglicol com os ácidos graxos formando mono e di-ésteres de propilenoglicol . Desse modo o propilenoglicol tem grande aplicação nas sínteses do monoestearato de propilenoglicol, diestearato de propilenoglicol, miristato de propilenoglicol, palmitato de propilenoglicol, monooleato de propilenoglicol, que são ésteres com características emulsionantes (BATISTUZZO, ITAYA e ETO, 2002). Os óleos de pirólise não são miscíveis em combustíveis a base de hidrocarbonetos, mas eles podem ser emulsionados com óleo diesel, com o auxílio de agentes surfactantes. Diferentes estudos apresentam uma relativa estabilização da emulsão bio-óleo e óleo diesel, através da adição de surfactantes não iônicos, com um BHL baixo, aliado a um controle de agitação e tempo de agitação. Observa-se que a maneira que alguns autores desenvolvem suas metodologias de aplicação e testes com surfactantes, em seus estudos, não é relatada de forma clara e objetiva tornando difícil a tarefa da escolha do surfactante e condições ideais de aplicação do mesmo, promovendo escolhas semi-empíricas, baseadas no EHL/BHL (CHEN e TAO, 2005; PEREZ et al. 2010; BRIDGWATER, 2011; YANG et al. 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades experimentais desta dissertação foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental e no Laboratório de Reatores da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos, onde, neste último, encontra-se instalada a unidade pirolítica. Completando a infraestrutura de apoio, outros laboratórios de análises físico-químicas e instrumentação analítica da Unisinos foram disponibilizados para a realização dos ensaios de caracterização físico-química necessários.

A Figura 8 apresenta um fluxograma geral da metodologia desenvolvida e na sequência um detalhamento desta.

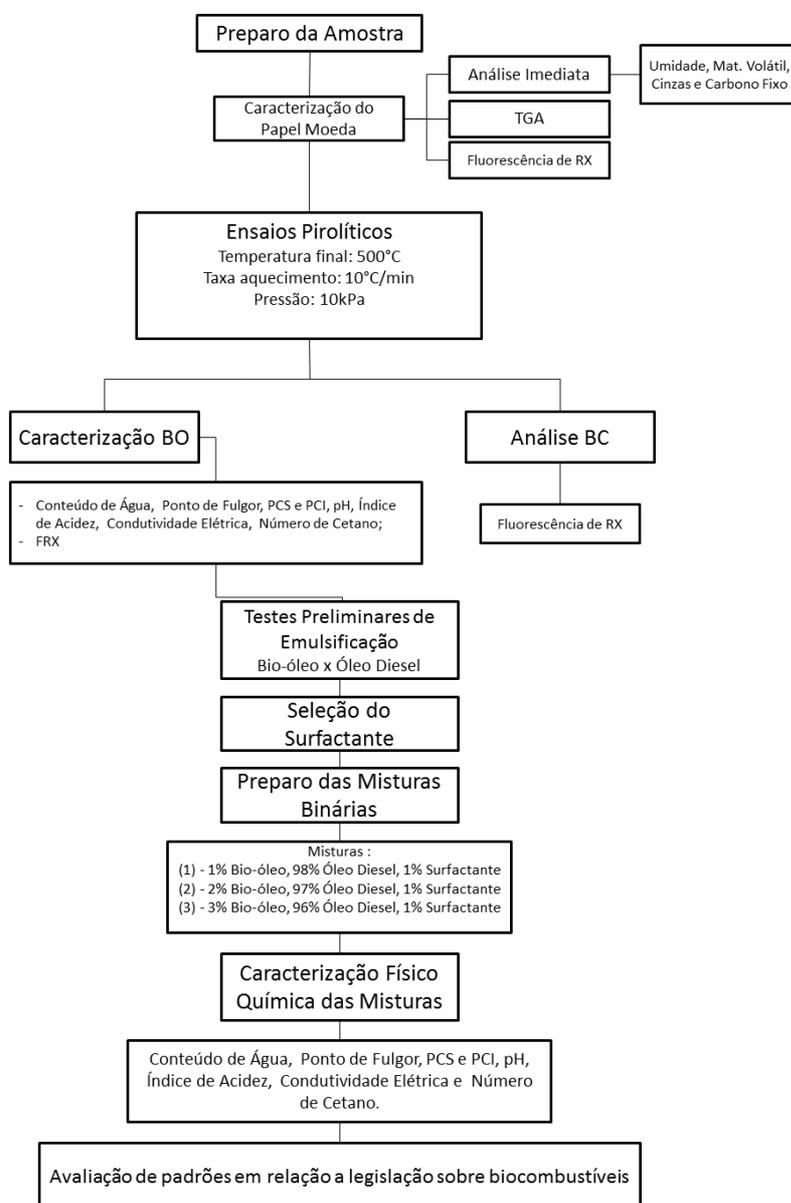


Figura 8: Fluxograma da metodologia da pesquisa.

4.1 AMOSTRA E PREPARO DA AMOSTRA

O resíduo utilizado neste estudo é constituído de papel moeda (material celulósico descartado) cedido pela Representação Regional do Banco Central do Brasil em Porto Alegre. O papel moeda apresentava-se picotado e prensado em blocos de aproximadamente 300 gramas cada, sendo que cada bloco continha somente um tipo de cédula.

Para o preparo da amostra, os blocos de papel moeda foram desmanchados manualmente e acondicionados em sacos plásticos devidamente identificados com o valor da nota.

Uma mistura de papel moeda foi elaborada considerando os percentuais que são descartados pela instituição (BACEN) de forma a se obter uma amostra representativa do universo em questão. Este procedimento se deve às diferentes tintas de impressão utilizadas na fabricação de cada cédula. A composição dos percentuais de cada papel moeda utilizado no processo de conversão termoquímico é apresentada na Quadro 8.

Quadro 8: Composição percentual de PM utilizado no processo termoquímico.

Papel Moeda	Quantidade utilizada na Amostra (%g/g)
R\$ 2,00	20
R\$ 5,00	15
R\$ 10,00	28
R\$ 20,00	17
R\$ 50,00	20
R\$ 100,00	3

Fonte: Silva (2012).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL MOEDA

A caracterização inicial do resíduo papel moeda (um único lote) foi realizada através de análise imediata, análise termogravimétrica e análise de metais por fluorescência de raio X (FRX).

Análise Imediata

O **Quadro 9** apresenta os parâmetros que foram avaliados na análise imediata e as respectivas normas utilizadas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Quadro 9: Análise Imediata

Parâmetro	Norma Aplicável	Fonte
Umidade	D-3173-11	ASTM, 2011
Matéria Volátil	D-3175-11	ASTM, 2011
Cinzas	D-3174-11	ASTM, 2011
Carbono Fixo	D-5142-09	ASTM, 2009

Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi realizada visando conhecer o comportamento do resíduo papel moeda diante da conversão termoquímica – decomposição térmica. Esta análise possibilitou simular o ensaio pirolítico de forma a orientar alguns parâmetros do processo, como o intervalo de temperatura do processo de conversão termoquímica (levando-se em consideração a proporção de amostra utilizada no ensaio – 5 mg, e o volume de resíduo a ser pirolisado no reator- 1000 mg). O ensaio foi realizado em um sistema de análises térmicas modelo RB-3000-20 no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS. As condições adotadas foram de atmosfera inerte (nitrogênio), com intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 10 mL/min.

Análise de Metais por Fluorescência de raios X (FRX)

Foi realizada uma caracterização do papel moeda visando identificar todos os metais presentes na amostra representativa definida no Quadro 8. Para isso foi utilizada a infraestrutura do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS em um sistema de análise por FRX, modelo EDX 720, marca *Shimadzu*.

4.3 ENSAIOS PIROLÍTICOS

Processo de Pirólise

O reator pirolítico a vácuo utilizado no presente estudo é composto de uma unidade de aquecimento contendo forno tipo poço e retorta de aço inox, com capacidade de 8L, unidade de resfriamento composta por quatro condensadores de refluxo acoplados a um sistema de coleta de vapores, além do sistema de geração de vácuo com bomba tipo anel líquido. O controle de temperatura é realizado através de um controlador interno no forno, sendo a temperatura efetiva monitorada dentro da retorta através de dois termopares tipo K, posicionados nas regiões superior e inferior da retorta. A pressão é monitorada com o auxílio de um vacuômetro, posicionado na tubulação de entrada da bomba de vácuo. O registro das temperaturas e pressões atingidas durante o processo é realizada através do software *Agilent* de aquisição de dados. Estes dados são armazenados a cada dois minutos para posterior acompanhamento dos parâmetros de processo. As condições de processo adotadas neste estudo foram: 500° C de temperatura final (termopar inferior da retorta) em uma taxa de aquecimento de 10°C/min e a pressão de 10 kPa. Tais condições foram aplicadas, pois direcionam o processo para maior rendimento de fração líquida. Temperaturas elevadas (superiores a 400°C) e curtos tempos de residência dos voláteis na câmara de reação (pressão reduzida) favorecem a geração do bio-óleo (CONNOR et al. 1994; MOHAM et al. 2006; SHAFIZADEH, 1982; SILVA, 2009). O recolhimento da fração líquida é realizado em balões de vidro de borosilicato, a fração sólida fica retida dentro da retorta e os gases que são gerados são descarregados em um recipiente contendo água (lavagem) disposto na parte posterior do reator. A

Figura 9 apresenta o esquema do reator pirolítico.

Foram realizados um total de cinco ensaios pirolíticos sob condições de temperatura e pressão pré-determinadas onde foram pesados, para cada ensaio, cerca de 1 kg da mistura preparada conforme amostra representativa definida no Quadro 8.

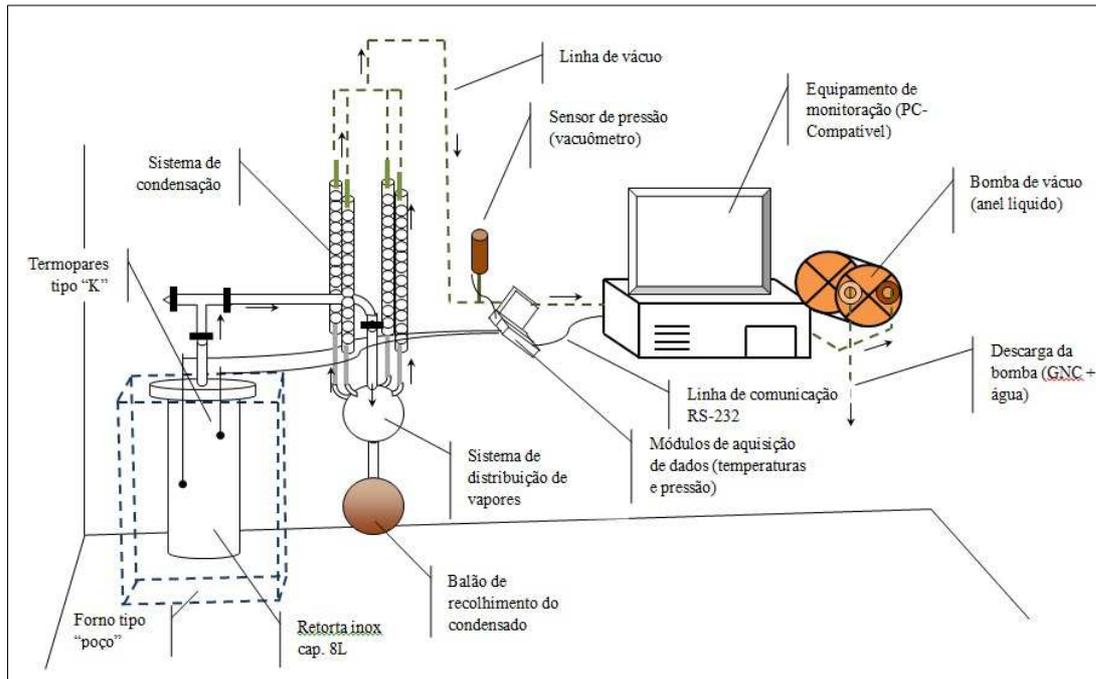


Figura 9: Esquema do reator pirolítico a vácuo.

Fonte: Silva (2012)

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES PIROLÍTICAS

Foram caracterizados o BO e o BC gerados durante o processo de conversão pirolítica, com um foco maior na fração líquida (BO).

A composição e rendimento dos líquidos condensados (BO) e da fração sólida (BC) variam de acordo com o processo pirolítico e parâmetros operacionais adotados. O tipo e propriedades físico-químicas da biomassa também são variáveis que influenciam na composição e rendimentos das frações obtidas na pirólise. (SILVA, 2009).

Tanto o bio-óleo como o bio-carvão gerados nos processos pirolíticos foram pesados em balança semi-analítica e transferidos para recipientes apropriados. Vidro âmbar no caso do bio-óleo e sacos plásticos para o bio-carvão, todos devidamente identificados. O cálculo de rendimento das frações foi realizado conforme equação 14.

$$\text{Rendimento} \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{\text{massa de produto pirolítico}}{\text{massa de amostra inicial}} \times 100 \dots\dots\dots \text{Equação 14}$$

Fração líquida – Bio-óleo

O bio-óleo gerado no processo foi caracterizado através dos parâmetros físico-químicos apresentados no Quadro 10.

Quadro 10: Análises para caracterização da fração líquida (bio-óleo)

Análise	Método	Fonte
Conteúdo de Água	E 203-08	ASTM, 2008
Ponto de Fulgor	D 93-13	ASTM, 2013
Poder Calorífico Superior e Inferior	D 2382	ASTM, 1988
pH	E 70-07	ASTM, 2007
Índice de Acidez	D 465-05 (2010)	ASTM, 2010
Condutividade Elétrica	D 2624-09	ASTM, 2009
Número de Cetano	Correlação com o Índice de Iodo*	IPT-USP**
Espectroscopia	Fluorescência de Raios-X	Belmonte (2005)

*BASTOS et al. (2011)

**Instituto de Pesquisas Tecnológicas – Universidade de São Paulo

Quanto à análise de metais presentes no bio-óleo foi utilizada a infraestrutura do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS em um sistema de análise por fluorescência de raios-X, modelo EDX 720, marca *Shimadzu*. Os resultados obtidos na caracterização do papel moeda serviram de orientação para a busca dos metais no bio-óleo e no bio-carvão.

Fração sólida – Bio-Carvão

A fração sólida, denominada bio-carvão, foi avaliada quanto à caracterização dos metais. Foi utilizada a infraestrutura do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da UNISINOS em um sistema de análise por FRX, modelo EDX 720, marca *Shimadzu*. Os resultados obtidos na caracterização do papel moeda serviram de orientação para a busca dos metais no bio-carvão.

4.5 MISTURAS BINÁRIAS: BIO-ÓLEO X DIESEL

Para este estudo foi adotado óleo diesel combustível puro obtido diretamente da Refinaria Alberto Pasqualini, localizada no município de Canoas/RS. Conforme Chiaramonti et al. (2003), o bio-óleo não é miscível em hidrocarbonetos, entretanto, ele pode ser emulsionado no diesel com o auxílio de emulsificantes.

Na primeira etapa, foram realizados testes preliminares com 3 tipos de surfactantes: o propilenoglicol, monoesterato de glicerina e o tween 20, que foram adicionados na mistura (bio-óleo e óleo diesel), nas proporções indicadas na Tabela 1, na condição de agitação de 1500 rpm, utilizando um agitador Marconi Modelo MA 039, na temperatura ambiente (25°C) e a 50°C, utilizando um Banho Termostático modelo TE 184.

Tabela 1: Proporção dos constituintes das Misturas Binárias dos testes Preliminares.

Mistura	Bio-óleo (%m/m)	Óleo Diesel (%m/m)	Surfactante (%m/m)
1	1	98	1
2	1	98	1
3	1	98	1

A mistura, após 10 minutos de agitação, foi adicionada a uma proveta e através de uma análise visual, foi possível determinar o tempo de estabilização, ou seja, o tempo decorrido até a formação de fases/separação da mistura. Os testes foram realizados em triplicata, para cada um dos surfactantes.

A Figura 10 demonstra o fluxograma dos testes preliminares realizados.

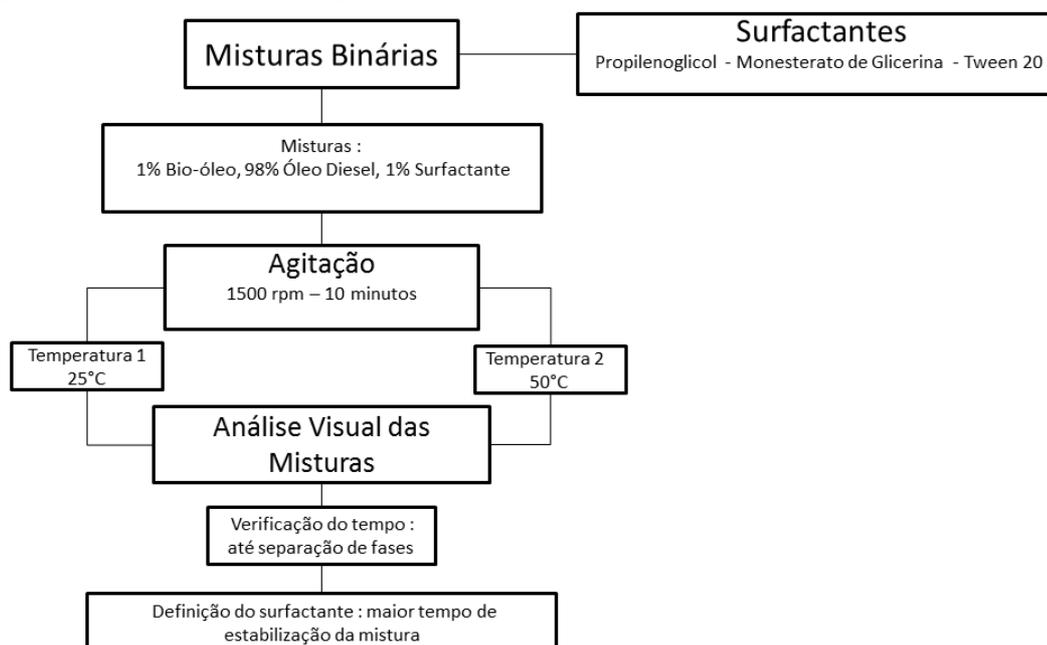


Figura 10: Fluxograma: testes preliminares dos emulsificantes.

Na segunda etapa, o surfactante selecionado a partir dos testes preliminares foi então utilizado para emulsificar as misturas. O poder emulsificante do surfactante foi verificado através do Índice de Emulsificação (IE), que utiliza a relação entre a altura da camada de emulsão, a altura total da mistura e o tempo (COOPER; GOLDENBERG, 1987; NITSCHKE, 2004; BARROS et al., 2008). A Tabela 2 apresenta os percentuais adotados para a adição de cada constituinte na mistura.

Tabela 2: Proporção dos constituintes das Misturas Binárias.

Mistura	Bio-óleo (%m/m)	Óleo Diesel (%m/m)	Surfactante (%m/m)
1	1	98	1
2	2	97	1
3	3	96	1

As misturas binárias (bio-óleo e óleo diesel) foram elaboradas com o surfactante eleito utilizado-se um agitador Marconi Modelo MA 039. Foi adotada a mistura 3, de maior percentual de bio-óleo (Tabela 2), para avaliar a influência da agitação da mistura, sendo selecionadas as condições de agitação de 1000 rpm, 2000 rpm, 2500 rpm e 3500 rpm na temperatura constante de 25°C.

Sequencialmente, novas misturas foram preparadas (mistura 3), onde manteve-se constante a agitação em 2500 rpm e foram utilizadas diferentes temperaturas (25°C, 40°C, 50°C e 60°C.) com um Banho Termostático modelo TE 184.

Em todas as situações experimentais, anteriormente descritas, foi adotado o tempo de 10 minutos de agitação. Após este período, as misturas preparadas foram colocadas em uma proveta, onde foi possível observar, em relação ao tempo, a estabilidade através do IE.

A Figura 11 demonstra o fluxograma da segunda etapa, ou seja, a avaliação da emulsificação das misturas através do IE, após a seleção do surfactante.

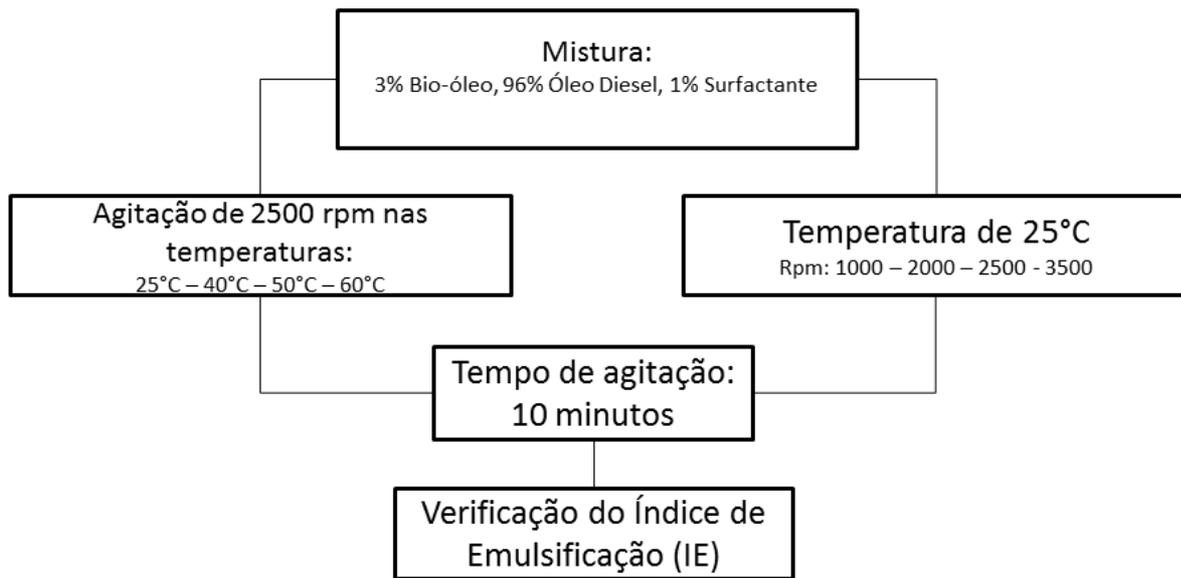


Figura 11: Fluxograma: Avaliação das misturas através do IE.

4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DAS MISTURAS BIO - ÓLEO - DIESEL

As misturas bio-óleo x diesel descritas na Tabela 2 foram caracterizadas através das análises indicadas no Quadro 11. As condições adotadas para o preparo das misturas (agitação e temperatura) foram aquelas que apresentaram melhor resultado na análise do IE. Todas as análises do Quadro 11: Análises para caracterização das misturas binárias foram realizadas em triplicata.

Os resultados foram submetidos à análise de variância utilizando teste ANOVA e teste de Tuckey por meio do programa computacional SPSS versão 22. As análises estatísticas foram utilizadas para a comparação de médias e verificação da existência de diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as misturas estudadas e suas caracterizações.

Quadro 11: Análises para caracterização das misturas binárias

Análise	Método	Fonte
Conteúdo de Água	E 203-08	ASTM, 2008
Ponto de Fulgor	D 93-13	ASTM, 2013
Poder Calorífico Superior e Inferior	D 2382	ASTM, 1988
pH	E 70-07	ASTM, 2007
Índice de Acidez	D 465-05 (2010)	ASTM, 2010
Condutividade Elétrica	D 2624-09	ASTM, 2009
Número de Cetanos	Correlação com o Índice de Iodo*	IPT-USP**

*BASTOS et al. (2011)

**Instituto de Pesquisas Tecnológicas – Univesridade de São Paulo

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos ensaios experimentais descritos no Capítulo 4. Referem-se aos ensaios pirolíticos, à caracterização do papel moeda através da análise imediata e termogravimétrica, caracterização físico-química das frações pirolíticas, ensaios de emulsificação com as misturas bio-óleo e óleo diesel e caracterização físico-química destas misturas.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PAPEL MOEDA: ANÁLISE IMEDIATA E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos na análise imediata do papel moeda.

Tabela 3: Análise imediata do papel moeda.

Análise	Resultado Obtido (%m/m)
Teor de umidade	7,37 ± 0,23
Teor de cinzas	5,09 ± 0,51
Matéria volátil	79,68 ± 1,87
Carbono fixo	7,86 ± 1,34

A Tabela 4 apresenta dados obtidos para análise imediata de biomassas de origem celulósica com intuito de comparação.

Tabela 4: Análise Imediata de biomassas distintas.

Biomassa	Umidade (%m/m)	Carbono Fixo (%m/m)	Matéria Volátil (%m/m)	Cinzas (%m/m)
Bagaço de Cana	10,51	16,10	69,39	4,00
Palha de Cana	10,25	16,35	66,40	7,00
Resíduo de Madeira	10,40	16,25	69,10	4,25
Capim Elefante	10,39	16,41	61,86	11,34
Casca de Arroz	10,00	12,00	72,20	15,80

Fonte: SEYE et al. (2000)

Observa-se que o resíduo papel moeda apresenta um teor de umidade (7,37 % m/m) inferior às demais biomassas constantes na Tabela 4. Esta característica é interessante, pois acarreta diretamente em um bio-óleo com menor quantidade de água e também reduz a complexidade em operações unitárias, uma vez que dispensa tratamentos preliminares de

secagem do resíduo em estudo. De acordo com Almeida (2008), teores de umidade inferiores a 10% são adequados para processos termoquímicos de transformação como gaseificação e pirólise. Observa-se que o resíduo de papel moeda apresenta tal característica.

O teor de cinzas (5,09 % m/m) apresentado pelo resíduo papel moeda é similar ao do bagaço de cana e é favorecido pela menor quantidade se comparado à outra biomassa apresentada, principalmente a casca de arroz. O teor de cinzas é um indicativo de material inorgânico presente na biomassa. Como o papel moeda tem basicamente celulose na sua constituição, as cinzas encontradas no mesmo tem sua origem nos metais presentes, em função da tinta de impressão utilizada na sua confecção. Estes metais foram identificados por FRX e são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Análise de FRX – Papel Moeda.

Amostra	Tipo de Análise	Elementos Majoritários (>50%)	Menor Quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traços (< 5%)
Papel Moeda	Qualitativa	Ti	Ca e Cl	K, Fe, S Si, Al, Cu, Zr, Vn, V, Mn, Sr

Foi observado que o titânio apresenta-se como elemento majoritário no resíduo papel moeda. Segundo Saleiro (2010) o dióxido de titânio (TiO_2) é a substância mais largamente utilizada no mundo como pigmento branco. Ele é estável quimicamente, não apresenta toxicidade e é de custo relativamente baixo. Além disso, apresenta comprimento de onda de absorção de $\lambda = 365$ nm, que o torna atrativo para aplicações diversas como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas. Na medida em que não há informações de como são confeccionadas as notas, por medida de segurança, infere-se que o titânio encontrado é devido à pigmentação branca.

A quantidade de carbono fixo no papel moeda de 7,86 % (m/m) (Tabela 1) foi inferior aos valores obtidos pelas biomassas constantes na Tabela 4. Este parâmetro favorece a formação de produto sólido, ou seja, carvão e também é um indicativo de qualidade para este insumo. Para Martins et al. (2007) um carvão com baixo teor de carbono fixo corresponde a um carvão de queima rápida, o que não é interessante para fins energéticos. Em contrapartida, o percentual de matéria volátil encontrado no papel moeda foi superior aos dados da Tabela 3. Este parâmetro está associado à presença de material orgânico, basicamente celulose (BRIDGWATER, 2011; SILVA 2009). Os materiais voláteis oriundos do processo pirolítico do resíduo, tem papel fundamental no enriquecimento da fração líquida.

Esta característica associada a um tempo de residência reduzido dentro da câmara de reação (neste caso o processo de pressão reduzida na pirólise remove rapidamente os voláteis da zona de reação) conduz uma maior produção de bio-óleo. Foi possível verificar que o papel moeda apresenta um alto teor de matéria volátil, se comparado com as outras biomassas. O que representa no processo pirolítico uma tendência de formação de fração líquida.

A Figura 12 apresenta a análise termogravimétrica do papel moeda, onde foi possível verificar o intervalo de maior perda de massa do resíduo papel moeda em atmosfera inerte (nitrogênio). Verifica-se que essa perda está situada na faixa de temperatura de 300°C a 400°C. Os relatos de Connor et al. (1994), Moham (2006), Shafizadeh (1982) e Silva (2009), juntamente com as condições observadas na análise de TGA, permitiram definir as condições de processo utilizadas neste estudo, a fim de obter um maior rendimento da fração líquida. Destaca-se que temperaturas elevadas (superiores a 400°C) e curtos tempos de residência dos voláteis na câmara de reação (pressão reduzida/atmosfera controlada) favorecem a geração do bio-óleo (fração líquida).

Conforme Seye et al. (2000), a complexidade dos materiais celulósicos traduzem diferentes modelos pirolíticos propostos. Para estes autores o mais importante é fixar uma temperatura que possibilite a degradação de toda família de polímeros existentes na biomassa celulósica, conforme a necessidade de se obter determinadas quantidades das frações oriundas do processo pirolítico.

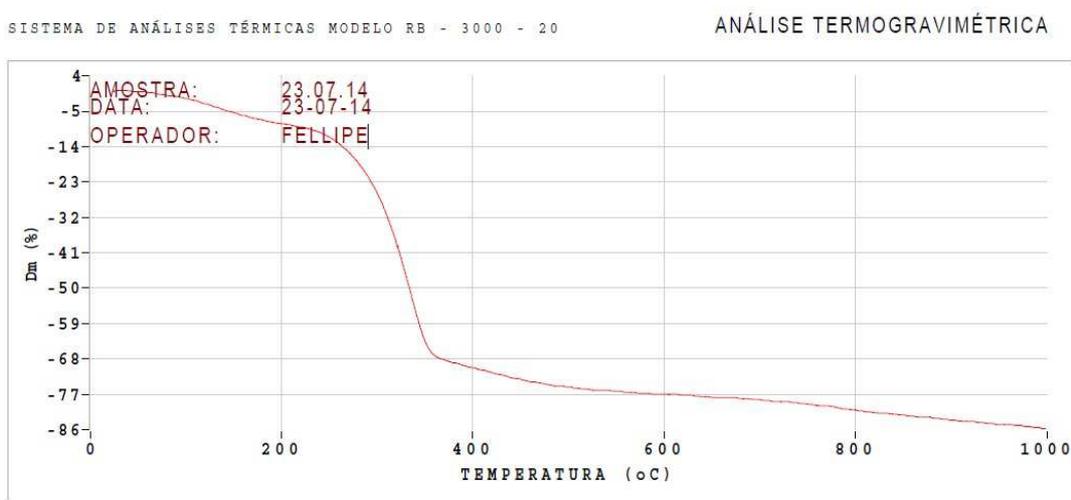


Figura 12: Curva Termogravimétrica do resíduo papel moeda.

5.2 FRAÇÕES PIROLÍTICAS: RENDIMENTOS E CARACTERIZAÇÃO

As condições adotadas de temperatura de 500°C (final) e pressão reduzida de 10 kPa nos cinco ensaios realizados, resultaram em um rendimento médio de 43,0 % \pm 3,2 (m/m) na produção de bio-óleo, 18,5% \pm 7,5 (m/m) de bio-carvão e bio-gás (por diferença) de 38,5% \pm 5,4 (m/m) a partir da pirólise de resíduo de papel moeda.

Diniz (2005) relatou em seus estudos rendimentos inferiores aos obtidos no presente trabalho, que variaram de 28% a 30% em massa, de bio-óleo obtido da pirólise de casca de arroz e com temperaturas finais em torno de 600°C. Da mesma forma, Almeida (2008) obteve rendimentos de até 25% de bio-óleo oriundo da pirólise de resíduo celulósico (palha de cana de açúcar), com temperaturas finais de 500°C. Por outro lado, Beis et al. (2002) conduziram experiências de pirólise com amostras de sementes de açafrão e obtiveram um rendimento de bio-óleo de 44 %, similares ao presente estudo. Similarmente, Yin et al. (2013) utilizando o bagaço do sorgo como biomassa na pirólise, obtiveram 43,5% de rendimento em bio-óleo, com temperaturas finais de 500°C. Já Bridgwater et al. (1999) e Demirbas (2009) em suas pesquisas com pirólise de biomassa celulósica, obtiveram rendimentos de bio-óleo superiores ao obtido no presente trabalho com resíduo de papel moeda, próximo dos 60%, utilizando pressão reduzida, taxas de aquecimento elevadas e com temperaturas finais em torno de 500°C.

Em relação ao bio-carvão Bridgwater (1999) relata em seus estudos um rendimento de 10% a 25% de bio-carvão gerados na pirólise de resíduos de madeira. Utilizando também resíduos de madeira, Demirbas (2009) obteve rendimentos de 14% a 27% de bio-carvão. He et al. (2012) a partir de pirólise de folhas de eucalipto, obtiveram cerca de 17% de bio-carvão. Diniz (2005) e Silva (2009) obtiveram um rendimento de 44% e 40% a 58%, respectivamente, de bio-carvão a partir da pirólise de casca de arroz. Yin et al. (2013) utilizando biomassa celulósica obtiveram 23,8% de bio-carvão. Estes autores utilizaram em seus estudos temperaturas finais de 500°C.

Neste estudo obteve-se um rendimento de 43% \pm 3,2 em massa de bio-óleo e de 18,5% \pm 7,5 de bio-carvão, em função das condições pirolíticas adotadas. Estes resultados se justificam em função das características do processo de pirólise adotado (pressão reduzida), tempo reduzido dos voláteis na câmara de reação e temperatura de processo.

A redução mássica obtida no presente estudo foi de 81,5 % \pm 6,5. Neste particular o processo pirolítico se destaca, pois a redução mássica é um aspecto importante no ponto de

vista de saneamento ambiental. Diversos autores destacam esta característica da pirólise, em alguns casos é possível obter uma redução de volume da biomassa de até 95%, decompondo a mesma em frações distintas (HENRIQUES, 2004; DEMIRBAS, 2000; LORA et al., 2008).

O rendimento de bio-gás (gases não condensáveis- GNC), obtido neste estudo foi de aproximadamente $38,5\% \pm 5,4$. Este resultado vem ao encontro dos valores relatados por Yin et al. (2013) que obtiveram cerca de 32,8%, utilizando também biomassa celulósica.

5.2.1 Fração Líquida – Bio-óleo (BO)

Os resultados das análises físico-químicas realizadas no bio-óleo derivado do resíduo de papel moeda são apresentados na Tabela 6. Estes resultados representam valores médios dos bio-óleos resultantes dos cinco ensaios pirolíticos realizados, exceto a análise do poder calorífico, que foi oriunda de um único ensaio.

Tabela 6: Caracterização Físico-química do Bio-óleo.

Análise	Unidade	Resultado Obtido	Óleo Diesel ANP*
Conteúdo de Água	g/100g	$38,82 \pm 0,68$	0,05
Ponto de Fulgor	°C	$107,2 \pm 1,4$	38 (mín)
Poder Calorífico Superior	kcal/kg	3.630	10.931
Poder Calorífico Inferior	kcal/kg	3.195	10.221
pH		$2,75 \pm 0,08$	$7,0 \pm 1,0$
Índice de Acidez	mg KOH/g	$83,72 \pm 5,03$	-
Número de Cetano		$29,9 \pm 1,94$	46
Condutividade Elétrica	$\mu\text{S}/\text{cm } 25^\circ\text{C}^\circ$	$1107 \pm 4,0$	0,0025

*Agência nacional do petróleo

O conteúdo de água encontrado no bio-óleo de resíduo de papel moeda foi de 38,82 g/100g, relativamente alto se comparado com o óleo diesel (0,05 g/100g), porém similar aos valores encontrados por outros autores em diferentes resíduos (biomassas). Czernick e Bridgwater (2004) relataram em seus estudos um valor entre 15% e 30% de conteúdo de água encontrado no bio-óleo oriundo de cavacos de madeira. Chiaramonti et al. (2003) encontraram valores de 46% de conteúdo de água no bio-óleo derivado de madeira de faia, na biomassa de madeira de pinho cerca de 30% e na biomassa de carvalho canadense cerca de 23%. Já Almeida (2008) relatou resultados de 16% de conteúdo de água no bio-óleo oriundo da pirólise do bagaço de cana de açúcar. Logo, o conteúdo de água pode variar muito em função da origem do bio-óleo, ou seja, as características deste estão relacionadas e serão semelhantes ao da biomassa utilizada, onde o teor de oxigênio da biomassa está diretamente ligado a

produção de água durante o processo pirolítico. Devido a clivagem das ligações químicas, uma grande parte dos polímeros da matéria celulósica é mantida, ou seja, a maior parte dos fragmentos destes polímeros é mantida junto com o oxigênio, conseqüentemente gerando uma maior produção de água (BRIDGWATER , 2011; MOHAN et al. 2006). Segundo Mohan et al. (2006), um conteúdo de água elevado pode ter um efeito complexo, em relação a viscosidade, redução do poder calorífico, alterações de densidade, redução do pH e também pode levar a separação de fases.

Em relação ao ponto de fulgor do bio-óleo foi constatado um valor superior ao mínimo de 38°C indicado pela ANP para óleo diesel. Este parâmetro indica a temperatura mínima na qual o combustível forma com o ar uma mistura inflamável, sendo de grande importância para a segurança no transporte, manuseio e armazenamento.

O poder calorífico de um combustível é a quantidade de energia liberada na queima completa de uma determinada massa de combustível. Observa-se que o poder calorífico superior do bio-óleo oriundo da pirólise de papel moeda descartado (3.630 kcal/kg) é similar aos reportados por outros autores. Bridgwater (1999) e Bridgwater, Czernik e Piskorz (2002) relatam valores na faixa de 3.800 kcal/kg a 4.500 kcal/kg, no bio-óleo obtido da pirólise rápida de material celulósico. Conforme Brigdwater (2011), os líquidos da pirólise tem caráter ácido (pH~2,5), por isso a importância da escolha correta de materiais para o armazenamento destes em função de processos corrosivos. Para o caso específico do bio-óleo de papel moeda, o valor de pH foi de 2,75. Este valor pode ser modificado, obtendo-se uma redução da acidez, misturando o bio-óleo com outro combustível fóssil ou com álcool.

O índice de acidez médio de (83,72 mg KOH/g) do bio-óleo de papel moeda se apresentou concordante com os valores resultantes de outros estudos com biomassa celulósica. Pollard et al. (2012) obtiveram valores de acidez de 74,4 mg KOH/g de pirólise de biomassa celulósica (carvalho vermelho). Shah et al. (2012) com bio-óleo de palha de milho, obtiveram índices de acidez que variaram de 65,2 a 95 mg KOH/g. Segundo Imran et al. (2014) no bio-óleo, os ácidos carboxílicos são os compostos mais dominantes, onde o ácido acético apresentou maiores proporções em relação aos outros ácidos, em seus estudos a partir de pirólise de biomassa celulósica. Estes autores relatam também que os açúcares presentes contribuem para uma redução de pH. Para Bridgewater (2011) o bio-óleo apresenta características ácidas, devido ao grande número de íons hidrogênio em sua composição (matéria orgânica e água, presente na biomassa), oriundo da degradação dos biopolímeros da biomassa celulósica. Esta liberação de íons de hidrogênio, também afeta diretamente no valor da condutividade elétrica, o que justifica o valor elevado observado na Tabela 6 (1107

$\mu\text{S}/\text{cm}$). A medida de corrente resultante da aplicação de uma dada força elétrica, é diretamente proporcional ao número de íons presentes na solução. Neste particular, salienta-se que o íon hidrogênio apresenta o maior valor de condutância elétrica, quando comparado a outros íons ($349,81 \lambda^\circ$) (OHLWEILER, 1976).

O número de cetano encontrado no bio-óleo da pirólise de papel moeda descartado (29,9) é inferior ao do óleo diesel. A tendência de um combustível para motores por ignição à compressão queimar espontaneamente é indicado pelo seu número de cetano: quanto mais alto este índice, maior é sua capacidade de combustão dentro do motor. E quanto mais elevada esta, maior a redução no atraso da ignição e, portanto, um funcionamento mais regular do motor. Ikura et al. (2003) em seus estudos com o bio-óleo oriundo da pirólise de madeira, encontrou valores do número de cetano no bio-óleo de até 5,57. Segundo este autor, o que contribui para que o número de cetanos seja reduzido são as poucas cadeias lineares de hidrocarbonetos encontradas na biomassa celulósica.

Os resultados referentes à análise de FRX no bio-óleo de papel moeda demonstraram que os metais oriundos da pigmentação do papel moeda, não estão presentes no bio-óleo. Não foi identificada a presença de metais no BO. É de grande importância a ausência de metais no bio-óleo, tendo em vista a aplicação como combustível combinado ao óleo diesel em motores.

5.2.2 Fração Sólida- Bio-carvão (BC)

Os resultados da análise do bio-carvão do processo de pirólise do papel moeda, encontram-se na Tabela 7. A análise de FRX apresentou o elemento majoritário (titânio), acima de 50 %, os metais em menor quantidade (superiores a 5% e inferiores a 50%) e elementos traços (inferiores a 5 %), presentes no bio-carvão. Pode-se observar na Tabela 5 (análise FRX do papel moeda) que os metais constituintes da pigmentação das cédulas, estão presentes no BC, após o processo de pirólise de resíduo de papel moeda e não na fração líquida (BO).

Tabela 7: Análise de FRX do Bio-carvão.

Amostra	Tipo de Análise	Elementos Majoritários (>50%)	Menor Quantidade (5% < x < 50%)	Elementos Traços (<5%)
Bio-carvão	Qualitativa	Ti	Ca e K	K, Fe, S, Si, Cu, Al, Zn, Zr, Mn, Sr

5.3 MISTURAS BINÁRIAS

Na primeira etapa, os testes preliminares na elaboração de misturas binárias (bio-óleo e óleo diesel) foram realizados em temperatura ambiente (25°C) e agitação constante de 1500 rpm. Os surfactantes monoesterato de glicerina, Tween 20 e propilenoglicol demonstraram os tempos de estabilização das misturas (momento até a formação/separação de fases), de $48\text{s} \pm 11$, $57\text{s} \pm 8$ e $107\text{s} \pm 12$, respectivamente. Já nos testes realizados na temperatura de 50°C , foi possível observar os seguintes tempos de estabilização: monoesterato de glicerina $37\text{s} \pm 8$, Tween 20 $49\text{s} \pm 13$ e propilenoglicol $91\text{s} \pm 5$. Estes resultados conduziram a utilização do propilenoglicol como surfactante, pois o mesmo apresentou condições mais favoráveis, em relação aos outros surfactantes (maior tempo de estabilização).

Na segunda etapa os ensaios foram conduzidos com o surfactante selecionado (propilenoglicol). A Figura 13 apresenta os resultados dos ensaios realizados com o surfactante propilenoglicol, com a mistura 3 (Tabela 2), em diferentes intensidades de agitação na temperatura ambiente (25°C).

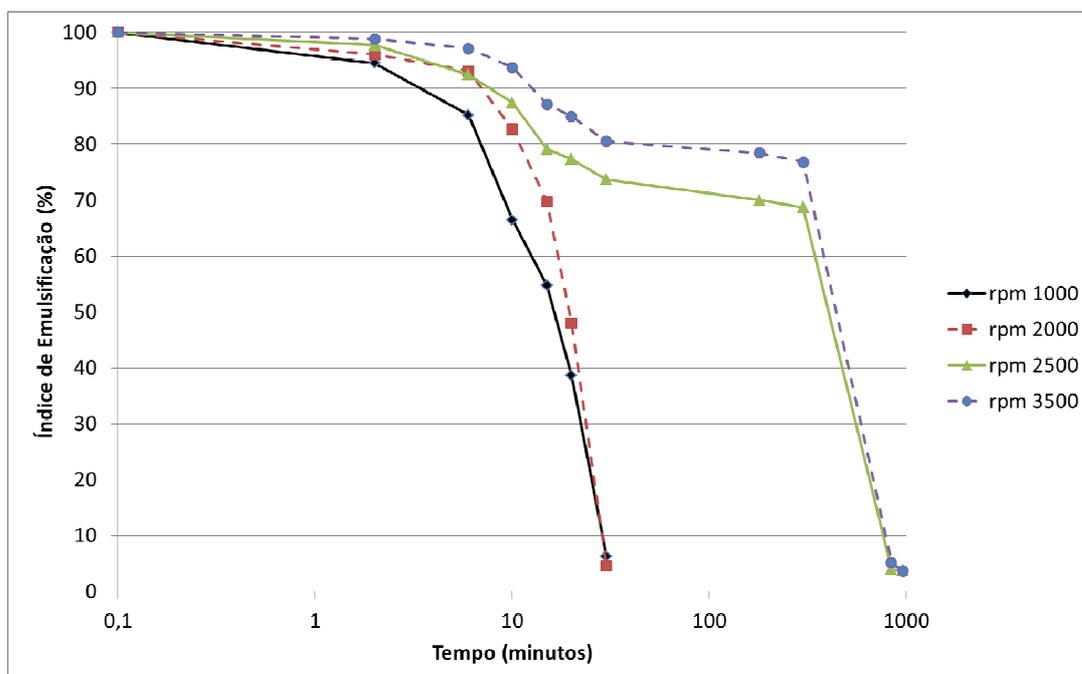


Figura 13: Índice de emulsificação (IE) com o tempo em diferentes condições de agitação e temperatura de 25°C .

Foi possível observar a influência da agitação na estabilidade das misturas. Emulsões mais estáveis foram observadas nas condições de 2500 e 3500 rpm.

Na condição de 1000 rpm, a mistura sofreu uma redução na sua estabilidade de 45% em 15 minutos, após 20 minutos apresentou duas fases distintas, bem definidas visualmente, iniciando-se a formação de micro gotículas, onde foi possível visualizar a aglomeração das partículas do bio-óleo com formação de um aglomerado mais espesso no fundo da proveta. Já na condição de 2000 rpm a emulsão apresentou redução de cerca de 30%, de sua estabilidade em 15 minutos. No tempo de 20 minutos iniciou-se também a formação de micro gotículas com aglomeração das partículas do bio-óleo e formação de duas fases definidas.

Maior estabilidade da mistura bio-óleo e óleo diesel foi observada na condição de agitação de 2500 rpm (Figura 13), comparativamente às condições anteriores. Foi possível constatar uma redução na estabilidade de 21% em 15 minutos, contudo, o índice de emulsificação da mistura manteve-se em valores de 79% a 70% no período de 15min até 3 horas. Após 5 horas a mistura ainda manteve o IE de 69%. Melhores resultados ainda, quanto à estabilidade, foram observados na condição de agitação de 3500 rpm. Nesta condição, uma redução de 18% na estabilidade, somente foi observada em 30 minutos, sendo que a emulsão manteve um IE de 77% em 5 horas.

Observa-se que os resultados do presente trabalho foram superiores aos obtidos por Guo et al (2014). Os autores, em sua pesquisa sobre emulsões com bio-óleo, oriundo da pirólise de restos de madeira de pinheiro e óleo diesel, utilizaram agitação de 5000 rpm durante 5 minutos e obtiveram emulsões estáveis por apenas 14 minutos, onde observaram definição de fases. Já Guedes et al. (2010) não obtiveram emulsões estáveis com o estudo da mistura de bio-óleo oriundo da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar e óleo diesel. Os autores não deram continuidade nos estudos das misturas com o diesel, alegando que a separação de fases já é constatada no início da preparação. Ikura et al. (2003) em suas pesquisas utilizando misturas de bi-óleo oriundo de pirólise de restos de madeira e óleo diesel, relataram que a desestabilização já ocorria no tempo zero das suas emulsões, com condições de agitação de 1200 rpm e com a utilização de até 1,8% de surfactante. No estudo destes autores, a estabilização inicial (tempo zero) apresentou índices que variaram de 98% a 80% e após 24 horas algumas misturas apresentavam cerca de 70% de estabilização.

Por outro lado, Chen e Tao (2005) obtiveram emulsões com estabilidade de 96% em até 5 horas, utilizando a condição de 2500 rpm e agitação de 15 minutos na temperatura de 25°C, a partir da mistura de água e óleo diesel, utilizando um surfactante não iônico (mono-oleato de sorbitano). Contudo, observa-se que estes autores não trabalharam com misturas de bio-

óleos pirolíticos. Prakash et al. (2013) utilizaram também um surfactante não iônico de cadeia longa, com misturas de diesel e bio-óleo, resultante da pirólise a vácuo de madeira de pinho, obtida de caixas de embalagens de containers. Estes autores utilizaram uma adição de surfactante de cerca de 2% em volume, onde as misturas foram agitadas por 30 minutos na condição de 1500 rpm. Após 8 horas relataram a visualização de formação de fases bem definidas.

Yang et al. (2014), utilizaram em seus estudos, a fim de obter um maior tempo de estabilização das misturas (diesel e bio-óleo resultante da pirólise de resíduos de grãos de café), valores de 1% a 1,5% do surfactante não iônico, polioxietileno de monolaurato de sorbitano.

Numa análise conjuntural, observa-se que no presente trabalho foram adotadas condições de tempo de agitação (10 minutos) e percentual de surfactante (1 %) inferiores aos aplicados por diversos autores e constatados resultados de IE de 69% a 77% em 5 horas, nas condições de 2500 rpm e 3500 rpm, respectivamente. Também cabe salientar, que todas as misturas estudadas apresentaram 100% de IE no tempo zero, algo não observado por alguns pesquisadores.

A Figura 14 apresenta os resultados dos ensaios realizados na mistura 3 com o surfactante propilenoglicol em diferentes temperaturas e na condição de agitação constante de 2500 rpm.

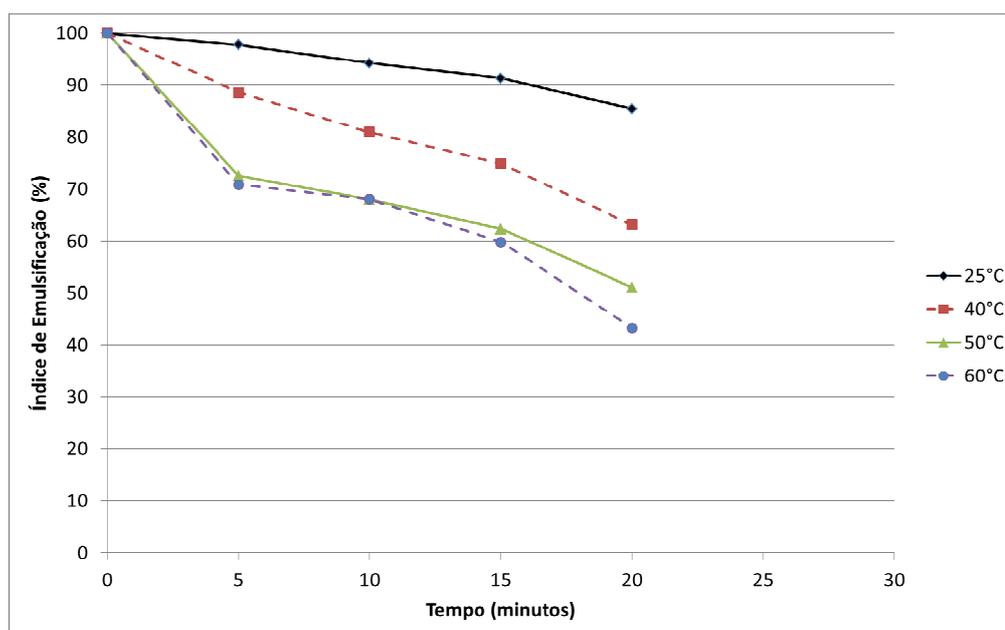


Figura 14: Índice de emulsificação com o tempo em diferentes temperaturas e agitação constante de 2500 rpm.

Os ensaios realizados possibilitaram constatar (**Figura 14**) que o aumento da temperatura prejudica a estabilidade da mistura. Nas temperaturas de 50°C e 60°C as misturas apresentaram uma redução no índice de emulsificação, de cerca de 48,93% e 56,75% respectivamente, em 20 minutos. Verifica-se que o maior índice de emulsificação foi obtido na temperatura de 25°C, onde no tempo de 20 minutos o IE permanece acima de 85,49%. Resultados similares foram obtidos por Cheng e Tao (2005). Os autores determinaram em seus estudos que a maior estabilidade da emulsão em sistemas água/óleo, apresenta-se em temperaturas próximas de 30°C. Com o aumento da temperatura observa-se uma menor estabilidade da emulsão, pois a tensão superficial da maioria dos líquidos diminui com o aumento da temperatura. O aumento da energia cinética transmitida para as moléculas de superfície, em maior temperatura tende a superar a força de atração do líquido. Além disso, quando a temperatura do líquido se aproxima do valor crítico, a força de coesão entre as moléculas se aproxima de zero. Espera-se, portanto, que a tensão superficial desapareça em a temperatura crítica (mais altas) (CHENG e TAO, 2005).

5.3.1 Caracterização Físico-Química das Misturas Binárias

A Tabela 8 mostra as características físico-químicas das misturas que foram preparadas nas proporções indicadas na Tabela 2 nas condições de 3500 rpm de agitação e na temperatura de 25° C.

Tabela 8: Caracterização Físico-química das Misturas Binárias (1) - 1% Bio-óleo, 98% Óleo Diesel, 1% Surfactante, (2) - 2% Bio-óleo, 97% Óleo Diesel, 1% Surfactante, (3) - 3% Bio-óleo, 96% Óleo Diesel, 1% Surfactante.

Análise	Unidade	(1)	(2)	(3)	Bio-Óleo Bruto	Bio Diesel ANP*	Óleo Diesel ANP*
Conteúdo de Água	g/100g	0	0	0	38,82 ± 0,68	5	0,05
Ponto de Fulgor	°C	65,2 ^a ± 4,81**	65,6 ^a ± 3,62**	65,8 ^a ± 3,71**	107,2 ± 1,4**	100 (mín)	38 (mín)
Poder Calorífico Superior	kcal/kg	10.690	10.755	10.595	3.630	10.031	10.931
Poder Calorífico Inferior	kcal/kg	9.990	10.060	9.895	3.195	8.885	10.221
pH		4,99 ^a ± 0,88**	4,86 ^a ± 0,82**	4,18 ^a ± 0,91**	2,75 ± 0,08**	6,0 – 8,0	7,0 ± 1,0
Índice de Acidez	mg KOH/g	1,21 ^a ± 0,31**	1,62 ^a ± 0,72**	2,77 ^a ± 1,31**	83,72 ± 5,03**	0,5	-
Número de Cetano	-	39,8 ^a ± 1,43**	33,6 ^b ± 1,21**	33,2 ^b ± 1,11**	29,9 ± 1,94**	-	46
Condutividade Elétrica	µS/cm a 25°C	3,61 ^a ± 0,65**	2,86 ^a ± 0,78**	3,28 ^a ± 0,68**	1107 ± 4,0**	-	0,0025

Letras diferentes sobrescritas na mesma linha indicam diferença significativa entre as médias em nível de 5% de significância, pelo teste de Tukey.

*Agência nacional do petróleo

** Desvio padrão da média

Na Tabela 8 foi possível observar que a adição de óleo diesel, promoveu um melhoramento nas características das misturas, comparativamente ao bio-óleo bruto. Em relação ao conteúdo de água, em nenhuma das misturas foi detectada a presença de água, sendo que o referencial é até 5 g/100g para bio diesel e de 0,05 g/100g para óleo diesel. O ponto de Fulgor se estabeleceu abaixo do indicado para biodiesel, entretando acima do mínimo para os padrões de óleo diesel combustível, que é de 38°C. Pode-se atribuir este valor, abaixo do bio diesel, pelo fato da adição de até 98% óleo diesel nas misturas, prevalecendo às características do óleo diesel. Observa-se em relação ao poder calorífico que em todas as condições de misturas, esta característica se manteve acima do mínimo exigido pela legislação para bio diesel. Logo, as misturas apresentam um grande potencial para serem utilizadas como substitutos do óleo diesel puro em caldeiras. Yaman (2004) em seus estudos relata que testes de combustão demonstraram que é possível ter uma queima efetiva em caldeiras e geração de energia com motores a diesel, utilizando bio-óleo produzido da pirólise de diferentes tipos de resíduos de madeira misturado ao óleo diesel, e até mesmo com o bio-óleo puro. O autor também relata que estas misturas também apresentaram taxas de conversão energética próxima a dos combustíveis convencionais, pois apresentaram um poder calorífico satisfatório.

Em relação ao pH, foi observado um aumento no valor deste parâmetro nas misturas, porém não atendendo a legislação para bio diesel e óleo diesel combustível. Um pH reduzido, assim como um índice de acidez elevado, propiciam uma característica ácida ao bio-óleo, fazendo com que os materiais que entram em contato com estas misturas estejam mais susceptíveis a corrosão. Pode-se observar na Tabela 8 uma redução de até 98,6% no índice de acidez, com a mistura 1 do bio-óleo e óleo diesel. Logo, melhoramento do bio-óleo com a adição de óleo diesel pode representar uma abordagem interessante e segura, na utilização em curto prazo desta mistura como combustível em motores movidos a óleo diesel, sem envolver modificações significativas, no que diz respeito a filtros, tubulações, conexões, e outros componentes metálicos. Chiaramonti et al. (2003), em suas pesquisas, relatam que em longo prazo os injetores e a bomba de combustível de motores a diesel, testados com misturas de bio-óleo oriundo de pirólise de restos de madeira e óleo diesel, devem ser confeccionados em aço inoxidável ou semelhante, resistente a corrosão.

O número de cetano apresentou um acréscimo, nas misturas analisadas, em relação ao bio-óleo puro, se aproximando do ideal para óleo diesel (46). Quanto mais alto este número, maior é a capacidade de combustão deste combustível dentro do motor e por consequência a redução no atraso da ignição é menor, ou seja, obtém-se um funcionamento

melhor do motor. O atraso da ignição promovido pelo baixo número de cetano pode ser compensado pelo emprego de turbo-compressores, o que vai possibilitar a injeção de uma maior massa de ar no interior do cilindro, com conseqüente incremento na temperatura na etapa de compressão. Nota-se que quase a totalidade dos motores modernos à ignição por compressão já contam com turbo-compressores como equipamento padrão.

Os valores de condutividade elétrica para bio diesel, não são referenciados, entretanto pode-se observar uma queda de até 99% no seu valor, comparando as misturas com o bio-óleo.

Por outro lado, em longo prazo, segundo Chiaramonti et al. (2003) e Yaman (2004), a reatividade de alguns componentes do bio-óleo poderá levar a formação de moléculas maiores (polimerização) que poderão resultar em alta viscosidade e por conseqüência acarretar em uma combustão mais lenta.

Diferentes propriedades do bio-óleo são melhoradas a partir das emulsões de óleo diesel e bio-óleo de pirólise (misturas binárias), capacitando as misturas a serem utilizadas em diferentes tecnologias que promovam a geração de energia, como motores a diesel, turbinas a gás e caldeiras. Cada sistema de conversão energética apresenta características únicas, e, por conseguinte, existe de certa forma, a necessidade de adaptação destes sistemas em relação à utilização das misturas em longo prazo. Os motores a diesel são baseados em alta pressão de injeção de combustível para a câmara de combustão, logo há necessidade de materiais que resistam à corrosão em todo este sistema. Em relação a um sistema energético onde turbinas são movimentadas pela formação de gases oriundos de combustão, há uma necessidade de queima contínua de combustível, onde os valores de poder calorífico e número de cetano devem ser considerados. Em sistemas como caldeiras o fundamental é uma boa taxa de conversão energética e um poder calorífico satisfatório.

A análise estatística não demonstrou diferença significativa ($p < 0,05$) entre as misturas, considerando os parâmetros avaliados. Exceto o número de cetano, onde foi observado um aumento na mistura 1 em função da menor quantidade de bio-óleo.

6 CONCLUSÃO

Os resultados experimentais desenvolvidos no presente trabalho possibilitaram elaborar as seguintes conclusões:

- O resíduo papel moeda apresentou condições adequadas para ser convertido em bio-óleo e bio-carvão, através do processo pirolítico;
- As condições selecionadas para o processo pirolítico resultaram em rendimentos satisfatórios de bio-óleo ($43,0 \% \pm 3,2$) quando comparadas ao rendimento de outras biomassas celulósicas; demonstrando o potencial de conversão do resíduo de papel moeda em bio-óleo;
- Foi possível observar uma redução mássica de $81,5 \% \pm 6,5$ nas condições adotadas no processo de pirólise, aspecto este importante no ponto de vista de saneamento ambiental;
- Foi possível constatar que os metais pesados oriundos da tinta de impressão do papel moeda não estavam presentes no bio-óleo resultante da pirólise de papel moeda descartado. O que é de grande importância no caso da utilização do BO como combustível;
- Foi possível constatar que o bio-carvão resultante da pirólise de papel moeda descartado apresentou na sua constituição, os metais pesados oriundos da tinta de impressão do papel moeda. Este fato sob o ponto de vista de saneamento ambiental apresenta uma grande importância, pois através do processo de pirólise obteve-se um volume de resíduos com metais pesados reduzido, favorecendo outras formas de gerenciamento, utilização e disposição deste;
- A caracterização físico-química do bio-óleo demonstrou que o mesmo apresenta um ponto de fulgor acima do mínimo exigido pela legislação, o que favorece o mesmo na questão de segurança de transporte e armazenamento. Em relação as demais características (pH, índice de acidez, conteúdo de água, número de cetano e condutividade elétrica), foram obtidos valores superiores em relação ao diesel, demonstrando a necessidade da aplicação de melhoramentos no bio-óleo para que o mesmo seja utilizado como combustível;

- O poder calorífico do bio-óleo de papel moeda apresentou valor similar aqueles de outras biomassas celulósicas;
- Foi possível constatar a influência da temperatura no preparo das misturas binárias (bio-óleo e diesel), onde o aumento da temperatura reduz a estabilidade da emulsão. A temperatura de 25° C foi a melhor condição observada, considerando o sistema de emulsão investigado.
- O aumento da agitação favorece a estabilidade da emulsão. Neste particular, foram observadas emulsões (misturas binárias) estáveis com IE de 69% a 77% em 5 horas, nas condições de 2500 rpm e 3500 rpm, respectivamente , válidas para este sistema de emulsão estudado.
- As misturas binárias apresentaram, nos seus diferentes percentuais, condições físico químicas satisfatórias, não havendo diferença significativa ($p < 0,05$) entre os parâmetros avaliados, com exceção do número de cetano. Tais resultados potencializam a utilização das misturas binárias em diferentes tecnologias que promovam geração de energia, como motores a diesel, turbinas a gás e caldeiras.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS

Ampliar o estudo na elaboração de misturas binárias (emulsões), incluindo a aplicação de novos surfactantes;

Utilizar diferentes dosagens/concentrações de surfactantes e/ou combinações dos mesmos na elaboração das emulsões de bio-óleo e óleo diesel;

Ampliar os estudos com as variações de condições a serem aplicadas como tempo de agitação e proporção de bio-óleo e diesel;

Avaliar e caracterizar a fração gasosa ou bio-gás, a fim de verificar seu potencial para fins energéticos;

Utilização de diesel combustível B-5 e/ou B-7 na elaboração das misturas binárias.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil- 2009**. São Paulo: Abrelpe, 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. **Biocombustíveis**. 2010. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=33972&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1298377581721>>. Acesso em: 8 set. 2013.

ALMEIDA, M.B.B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gásóleo em craqueamento catalítico**. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, março de 2008.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. (2004) **Resíduos Sólidos - Classificação, NBR 10004**. Rio de Janeiro, 71 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2382-88** *Test Method for Heat of Combustion of Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (High-Precision Method) (Withdrawn 1994)*. 1988. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **E 70-07**. *Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode*. 2009, DOI: 10.1520/E0070-07. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **E 203-08**. *Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration*. 2008, DOI: 10.1520/E0203-08. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **D 5142 – 09**. *Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke*. 2009, DOI: 10.1520/D5142-09. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **D 2624-09**. *Standard Test Methods for Electrical Conductivity of Aviation and Distillate Fuels*. 2009, DOI: 10.1520/D2624-09. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **D 465-05 (2010)**. *Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products*. 2010, DOI: 10.1520/D0465-05R10. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **D 3173-11**. *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*. 2011, DOI: 10.1520/D3173-11 . Disponível em : <<http://www.astm.org>>. Acesso em 9 ago 2013.

_____. **D 3174 – 11**. *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*. 2011, DOI: 10.1520/D3175-11. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3175 – 11**. *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*. 2011, DOI: 10.1520/D3175-11. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **D 976 – 06 (2011)**. *Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels*. 2011, DOI: 10.1520/D0976-06R11. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **D445-12. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)**. 2012, DOI: 10.1520/D0445-12. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

_____. **D 93-13. Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester**. 2013, DOI: 10.1520/D0093. Disponível em : <<http://www.astm.org>>.

BACEN. **Cédulas inadequadas à circulação**. Disponível em: < <http://www.bcb.gov.br/?CEDINADEQ>>. Acesso em 8 set. 2013.

BACEN. Documento institucional. Relatório de ensaio n. 105141 de papel moeda picotado usado. Belo Horizonte, 2012.

BARROS, F.; QUADROS, C.; PASTORE, G. **Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por *Bacillus subtilis* em manipueira**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 28, p. 979-985, 2008.

BASTOS, F.A. et al. **Determinação do Número de Cetano de Biodiesel Através da Correlação com o Índice de Iodo**. Sociedade Brasileira de Química, 34a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, Santa Catarina, 2011.

BATISTUZZO, J.A.O.; ITAYA, M.; ETO, Yukiko. Formulário Médico Farmacêutico, 2ª edição, São Paulo, Tecnopress, 2002.

BELMONTE, E.P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de monte Carlo**. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, março de 2005.

BEIS, S.H. et al. **Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions**. Renew Energy V.26, p.21–32, 2002.

BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. **An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass**. Organic Geochemistry, v.30, p. 1479-1493, 1999.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. **Fast pyrolysis processes for biomass**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.4, p.1-73, 2000.

BRIDGWATER, A. V.; CZERNI, S.; PISKORZ, J. **The Status of Biomass Fast Pyrolysis. Fast Pyrolysis of biomass: A Handbook**. [S. l.:] A. Bridwater Editor, IEA Bioenergy, 2002. v. 2. p. 1-22.

BRIDGWATER, A.V. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**. Chemical Engineering Journal, v.91, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**. Biomass and bioenergy, v.38, p.68-94, 2012.

CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. **1º Seminário sobre a Utilização de Energias Renováveis para Eletrificação Rural do Norte e Nordeste do Brasil**; 2004.

CHAVES, Maria Cecília de Carvalho; GOMES, Carlos Francisco Simões. **Avaliação de biocombustíveis utilizando o apoio multicritério à decisão**. Prod., São Paulo, 2013 .

CHEN, Gonglun; TAO, Daniel. Na Experimental study of stability of oil–water emulsion. *Fuel Processing Technology* 86, p.499– 508, 2005.

CHIARAMONTI, D. et al. *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1: emulsion production*. *Biomass and Bioenergy*, v.25, p.85 – 99, 2003.

CONNOR, M.A. E J. PISKORZ. *Advances in thermochemical biomass conversion*, p. 1502, 1994.

COOPER, D. G.; GOLDENBERG, B. G. Surface-active agents from two *Bacillus* species. *Applied and Environmental Microbiology*. V. 53, n. 2, p. 224-229, 1987.

CORTEZ, L. A. B.; LORA; E. E. S.; GÓMEZ, E. O. (org.) **Caracterização da Biomassa**. In. Biomassa para energia. Campinas: Editora Unicamp, p. 31 – 60, 2009.

CZERNICK, S; BRIDGEWATER, A.V. *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*. *Energy & Fuels*, v.18, p. 590-598, 2004.

DAVIS, E. A. *Factors determining emulsion type: Hydrophile-lipophile balance and Beyond*. *Colloids and Surfaces*, v.91, 1994.

DEMIRBAS, A. *Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review*. *Applied Energy* v. 86, p. S151 – S161, 2009.

_____. *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*. *Fuel Processing Technology*, V. 88, p.591-597, 2007.

_____. *Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 73, p. 39-43, 2005.

_____. *Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues*. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, n.72, p. 243–248, 2004.

_____. *Energy Convers. Manage.* 2000, 41, 633.

DIAS, S.M.F. **Avaliação de programas de Educação Ambiental voltados para o gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos**. São Paulo, 2003. Tese de Doutorado – Faculdade de Saúde Pública da USP.

DINIZ, J. **Conversão Térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

FEMA (Fundação Estadual do Meio Ambiente). **Estado da Arte do Tratamento Térmico de Resíduos Sólidos Urbanos com geração de Energia Elétrica**. Sistema estadual de meio ambiente e recursos hídricos. Segunda edição. Belo Horizonte, 2010.

FERREIRA, Sérgio L. et. al. **Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10)**. Quím. Nova, São Paulo, v. 31, n. 3, 2008 .

FREIRE, R. S., et. al. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química Nova, 23(4), 2000.

HE, M. et al. *Yield and properties of bio-oil from the pyrolysis of mallee leaves in a fluidised-bed reactor*. Fuel v. 102 – p. 506 – 513, 2012.

HENRIQUES, R.M. **Aproveitamento Energético dos Resíduos Sólidos Urbanos: Uma abordagem Tecnológica**. Rio de Janeiro, 2004. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering*. Chemical Reviews, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IKURA, M. et al. *Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel*. Biomass and Bioenergy v.24, p. 221 – 232, 2003.

IMRAN, A. et al. *High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate*. Fuel Processing technology, v.127, p. 72 – 79, 2014.

ISLAM, M.N., BEG, M.R.A. *The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh*. Bioresource Technology 92. Pag. 181–186, 2004.

GABAÍ, Isaac. **Incineração e dioxinas**. Marechal Deodoro: CINAL, 1994.

GAJDOS, R. *The use of organic waste materials as organic fertilisers-recycling of plant nutrients*. – Acta Horti 302: 325-331, 1992

GAZZONI, D.L. **Balanco de emissões de CO₂ por biocombustíveis no Brasil: histórico e perspectivas**. Documentos 334. EMBRAPA Soja, Londrina, PR. 2012.

GOMEZ, Edgardo O. **A Tecnologia de Pirólise no Contexto da Produção Moderna de Biocombustíveis: Uma Visão Perspectiva**. Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético-NIPE Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_pirólise_no_contexto_da_producao_moderna_de_biocombustivies:_uma_visao_perspectiva.html> Acesso em 28 set. 2013.

GUEDES, Carmen Luisa Barbosa et al . **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina**. Quím. Nova, São Paulo , v. 33, n. 4, 2010 .

GUO, Z. et al. *Stability mechanism investigation of emulsion fuels from biomass pyrolysis oil and diesel*. Energy v. 66, p.250 – 255, 2014.

IKURA, M. et al. *Emulsification of Pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel*. Biomass and Bioenergy 24, p. 221-232, 2003.

JACOBI, Pedro Roberto; BESEN, Gina Rizpah. **Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade**. Estud. av., São Paulo , v. 25, n. 71, Apr. 2011 .

JENKINS, B.M. *Bioenergy, Biofuels and Potentials for Sustainable Development*. Energy Lecture Series. Department of Biological and Agricultural Engineering. March 14, 2007.

JENSEN, S. **Emulsificantes com diferentes EHL em filmes de amido e mandioca**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Paraná, 2007.

LEITE, Valderi D. et al . **Tratamento anaeróbico de resíduos sólidos orgânicos com alta e baixa concentração de sólidos**. Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande , v. 13, n. 2, abr. 2009 .

LORA, E.E.S.; ANDRADE, R.V.; SANCHEZ, C.G.; GÓMEZ, E.O.; SALES, C.A.V.B. Gaseificação. In: CORTEZ, L.A.B; LORA, E.E.S.; GOMEZ, E.O. (Org). **Biomassa para energia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.

MARCILLA, A.; GARCÍA-GARCÍA, S.; ASENSIO, M.; CONESA, J. A. *Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells*. Carbon, v. 38, p. 429-440, 2000.

MARTINS, Ayrton F. et al. **Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem do eucalipto**. Quim. Nova, v.30, n°4, p.873-878, 2007.

MÉIER, D. *Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Flash Pyrolyse zur Verflüssigung von Biomasse, Fachtung, "Thermochemische Umwandlung von Biomasse"*. Flesburg, 16 March 2006.

MINATTI, E. **Um novo modelo para a interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Santa Catarina, 2005.

Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. *Micelles, Vesicles and Microemulsions*. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1981; 77:601–29.

MOHAN, D.;PITTMAN, C. U.;STEELE, P. H. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Biooil: A Critical Review*. 20: 848-889 p. 2006.

NITSCHKE, M. et al. *Structural characterization and biological properties of a lipopeptide surfactant produced by Bacillus subtilis on cassava wastewater medium*. Food Science and Biotechnology, v. 13, n. 5, p. 591-596, 2004.

OHLWEILER, O. A. Química Analítica Quantitativa. Livros Técnicos e Científicos - Editora S.A. 2º ed. Rio de Janeiro, 1976.

PEREZ, M. G. et al. *Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends*. Fuel Processing Technology 91, p.296-305, 2010.

PETROBRAS. **Óleo Combustível**. Produtos para Indústrias e Termelétricas. Disponível em : <http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermeletricas/oleocombustivel/!ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hLf0N_P293QwP3YE9nAyNTD5egIEcnQwt3I_2CbEdFABY_tRk!/#> Acesso em 28 set. 2013.

PFEIFFER, S.C; CARVALHO, E.H. **Seleção de áreas para implantação de aterro sanitário no entorno do município de ribeirão preto (SP), utilizando-se o sistema de informações geográficas**. VI Seminário Nacional de Resíduos Sólidos - ABES Trabalhos Técnicos – 22 a 25 de setembro de 2002 – Gramado, RS.

POLLARD, A.S. et al. *Characterization of bio-oil recovered as stage fractions with unique chemical and physical properties*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 93, p. 129 – 138, 2012.

PRISTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R. 1979 apud JENSEN, S. **Emulsificantes com diferentes EHL em filmes de amido e mandioca**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Paraná, 2007.

REBOLLIDO, R.; MARTÍNEZ, J.; AGUILERA, Y.; MELCHOR, K.; KOERNER, I.; Stegmann, R. *Microbial populations during composting process of organic fraction of municipal solid waste*. Applied Ecology and Environmental Research, v.6, p.61-67, 2008.

REICHERT, G.A. **Aplicação da digestão Anaeróbia de Resíduos Sólidos Urbanos: uma revisão**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande – MS, 2005.

SALEIRO, G. T. et al. **Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha**. Cerâmica, v. 56, p. 162-167, 2010.

SEBRAE. **Biodiesel, Cartilha Biodiesel, 2009**. Disponível em: <[http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/\\$File/NT00035116.pdf](http://201.2.114.147/bds/BDS.nsf/D170D324C7521915832572B200470F63/$File/NT00035116.pdf)>. Acesso em: 06 set. 2013.

SEYE, Omar, CORTEZ, Luís Augusto Borbosa and GOMEZ, Edgardo Olivares. **Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas.

SHAFIZADEH, F. *Introduction to pyrolysis of biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.3, p.283-305, 1982.

SHAH, A. et al. *Physicochemical properties of bio-oil and biochar produced by fast pyrolysis of stored single-pass corn stover and cobs*. Bioresource, v. 125, p. 348 – 352, 2012.

Shen, L.; Zhang, D.K. *Low-temperature pyrolysis of sewage sludge and putrescible garbage for fuel oil production*. Fuel - 84 (2005) 809–815.

SILVA, Janice da. **Relatório de Projeto de Pesquisa - Tecnologia de pirólise de resíduos sólidos - Descarte de papel moeda do Banco Central do Brasil**. 2012. 33f. São Leopoldo. 2012.

SILVA, Janice da. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. Tese de Doutorado, 202 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

SILVA, Tiago Nascimento; FREITAS, Fernando Souza Nazareth de; CANDIANI, Giovano. **Avaliação das emissões superficiais do gás de aterros sanitários de grande porte**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 18, n. 2, jun. 2013.

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Programa de modernização do setor de saneamento: diagnóstico da gestão e manejo de resíduos sólidos urbanos – 2008**. Brasília: MCidades, SNSA, 2010.

SPERL A., BERTRAN A. C. - **O potencial das emulsões de água em Diesel como combustível para redução de emissões de poluentes em motores Diesel** – Congresso SAE Brasil 2009 - “SAE Technical Paper Series” - 2009-36-0308, 2009.

WIGGERS, V.R. **Simulação, Projeto e construção de uma unidade piloto multi-propósito para pirólise de resíduos**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. Campinas, 2003.

YAMAN, S. *Pyrolysis of Biomass to produce Fuels and chemical feedstocks* . Energy Conversion and Manangement, V.45, p. 651 – 671, 2004.

YANG, S.I.; et al. *Application of biomass fast pyrolysis part II: The effects that bio-pyrolysis oil has on the performance of diesel engines*. Energy, n° 66, p. 172-180, 2014.

YIN, R. et al. *Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers*. Fuel v. 112, p. 96 – 104, 2013.

ZHANG, Q. et al. *Review of Biomass pyrolysis oil properties and up grading research*. Energy Conversion and Management V. 48, p.87-92, 2007.